

Universidad Nacional de La Plata
Facultad de Ciencias Exactas

Estudio Cinético del
Electrodo de Hidrógeno
sobre Grafito en
Bisulfato de Potasio Fundido

Eduardo Juan Bálkus

- 1970 -

Este trabajo fue realizado en la División Electroquímica del Instituto Superior de Investigaciones, bajo la dirección del Prof. Dr. Alejandro Jorge Arvía, y se pone a consideración de las autoridades de la Facultad de Ciencias Exactas, para optar al título de Doctor en Ciencias Químicas.

Deseo expresar mi agradecimiento:

Al Prof. Dr. A. J. Arvía, por su eficaz dirección, que posibilitó la exitosa conclusión del presente trabajo.

Al Prof. Dr. H. J. Schumacher, Director del Instituto Superior de Investigaciones, por haber puesto a mi disposición los elementos requeridos por esta tarea.

Al Dr. J. J. Podestá, porque su experiencia y colaboración fueron indispensables para la concreción de la misma.

Al Dr. W. E. Triaca, por brindarme su amistad sincera y poner a mi entera disposición en todo momento, sus conocimientos teóricos y prácticos sobre el tema del trabajo.

A los Sres. H. D'Alessandro y E. O. Esabella, por su colaboración y por el interés demostrado, en la toma de fotografías a los fines de medir ángulos de contacto.

Al Sr. C. Cervellini, por brindarme su amistad y el valioso aporte de ideas unido a su habilidad técnica para subsanar los numerosos inconvenientes que, dentro de su esfera de acción, surgieron durante la tarea.

A las autoridades del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, que mediante el otorgamiento de becas, posibilitaron mi dedicación.

A mis compañeros de laboratorio, que aportaron de una forma u otra a la feliz concreción de este trabajo.

A mis padres

INDICE

Capítulo I

Introducción	Pág.	1
--------------	------	---

Capítulo II

Experiencias con grafito denso

A. Parte experimental

II.1- Celda electrolítica	"	3
---------------------------	---	---

II.2- Electrodo de trabajo	"	3
----------------------------	---	---

II.3- Drogas utilizadas	"	5
-------------------------	---	---

II.4- Mezclas de gases	"	5
------------------------	---	---

II.5- Medidas estacionarias. Circuito galvanostático	"	5
--	---	---

II.6- Medidas no estacionarias. Métodos de relajación	"	6
---	---	---

II.7- Voltametría cíclica	"	6
---------------------------	---	---

B. Resultados obtenidos en la región catódica

II.8- Experiencias estacionarias	"	8
----------------------------------	---	---

II.9- Experiencias no estacionarias	"	8
-------------------------------------	---	---

C. Resultados obtenidos en la región anódica

II.10-Experiencias estacionarias	"	16
----------------------------------	---	----

II.11-Experiencias no estacionarias	"	16
-------------------------------------	---	----

II.12-Voltametría cíclica	"	16
---------------------------	---	----

Capítulo III

Experiencias con grafito poroso

A. Parte experimental

III.1- Celda electrolítica	"	21
----------------------------	---	----

III.2- Electrodo de trabajo	"	21
-----------------------------	---	----

III.3- Drogas utilizadas	"	24
--------------------------	---	----

III.4- Medidas estacionarias	"	24
------------------------------	---	----

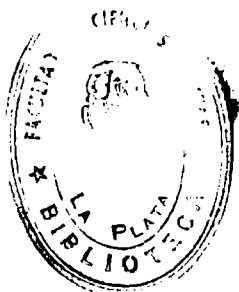
III.5- Medidas no estacionarias	"	25
---------------------------------	---	----

III.6- Medida de ángulos de contacto	"	25
--------------------------------------	---	----

B. Resultados obtenidos en la región catódica

III.7a-Experiencias estacionarias galvanostáticas	"	28
---	---	----

III.7b-Experiencias estacionarias potenciostáticas	"	33
III.8- Experiencias no estacionarias	"	33
C. Resultados obtenidos en la región anódica		
III.9a-Experiencias estacionarias galvanostáticas	"	40
III.9b-Experiencias estacionarias potenciostáticas	"	44
D. Experiencias accesorias		
III.10-Medición de ángulos de contacto	"	46
<u>Capítulo IV</u>		
Interpretación de los resultados de la reacción catódica		
IV.1- Introducción y tratamiento cinético del desprendimiento de hidrógeno	"	50
IV.2- Interpretación de las energías de activación aparentes obtenidas para el proceso catódico	"	54
<u>Capítulo V</u>		
Interpretación de los resultados de la reacción anódica		
V.1- Introducción	"	58
V.2- Discusión de las posibilidades mecanísticas que presenta la reacción y que no resultan satisfactorias en el presente caso	"	58
V.3- Mecanismo postulado para la reacción anódica	"	61
<u>Capítulo VI</u>		
Conclusiones generales	"	65



CAPITULO I

Introducción

La literatura existente sobre la reacción de desprendimiento de hidrógeno a altas temperaturas, a partir de sales ácidas fundidas, es muy escasa en contraste con el extenso estudio que se ha hecho de la misma, en medio acuoso.

Entre las publicaciones que cabe destacar en el campo de las sales fundidas, está el trabajo de Tajima, Soda, Mori y Baba, en el que se estableció que en la reacción catódica y anódica con bisulfato de potasio fundido, se producen hidrógeno y oxígeno respectivamente, en la relación de 2 a 1.

Posteriormente, también se hallaron algunas curvas intensidad-voltaje en la electrólisis del bisulfato de potasio fundido empleando electrodos de platino, que satisfacen la ecuación de Tafel en un amplio rango de densidades de corriente. No obstante, la falta de un electrodo de referencia y de una adecuada corrección por el sobrepotencial óhmico, hacen un tanto incierta el valor de estas medidas.

Cabe mencionar aquí, los trabajos hechos sobre desprendimiento de hidrógeno a partir de bisulfato de potasio fundido, sobre electrodos de platino brillante², y sobre negro de platino³, en los que se establece el mecanismo de la reacción de desprendimiento de hidrógeno en ese medio y sobre los electrodos mencionados.

Asimismo, se han estudiado los parámetros cinéticos de la reacción mencionada en el párrafo precedente, utilizando electrodos de oro⁴.

Se ha puesto en evidencia que la reacción electroquímica relacionada con el desprendimiento de hidrógeno en esos electrodos, estaba vinculada a procesos electroquímicos activos, pudiéndose tratar a la reacción como formalmente análoga a la reacción de formación de hidrógeno en medio acuoso.

Con el fin de ampliar el estudio electroquímico del

bisulfato de potasio y al mismo tiempo, estudiar la aplicabilidad de electrodos de grafito, se ha encarado el presente trabajo. En el mismo, se tratan separadamente los procesos de desprendimiento y evolución de hidrógeno sobre grafito en bisulfato de potasio fundido. Se utilizaron dos tipos de electrodos: grafito denso (espectroscópico), y grafito poroso. Este último se empleó con el fin de disminuir al máximo, cualquier posible influencia de carácter difusional en la reacción.

De los datos experimentales obtenidos, surge la postulación de sendos mecanismos para las reacciones catódica y anódica. Como conclusión general, se puede extraer el hecho de que, en las condiciones experimentales utilizadas, la superficie del electrodo sufre modificaciones, por efecto de un fenómeno de oxidación o de adsorción de oxígeno por parte de la misma.

CAPITULO II
Experiencias con grafito denso
A. Parte experimental

II.1- Celda electrolítica

En la figura 1 se puede observar la celda utilizada; era cilíndrica de 13 cm de altura y 6 cm de diámetro, con su borde superior esmerilado para ubicar un cabezal que contenía cuatro esmeriles standard. En ellos iban adaptadas las vainas del electrodo de referencia y del contraelectrodo y el electrodo de trabajo, además de un burbujeador para gases. La vaina del contraelectrodo estaba adaptada para contener una termocupla.

El contraelectrodo era de platino y la vaina que lo contenía, presentaba una placa fritada en su extremo, con el fin de evitar la difusión de productos formados en el electrodo hacia el seno del electrolito.

El electrodo de referencia constaba de una vaina con el capilar de Luggin-Haber convencional en su extremo, dentro de la cual había otra vaina provista de una placa fritada y que a su vez contenía un alambre de plata en contacto con sulfato de plata.

II.2- Electrodo de trabajo

Consistía en una barra de grafito de 6 mm de diámetro que en su extremo inferior tenía insertado en ángulo recto otro trozo de grafito de calidad espectroscópica, del mismo diámetro y de unos 2,5 cm de longitud. El electrodo propiamente dicho, era el área transversal de esta última barra, ya que todo el resto del grafito estaba cubierto por una capa electricamente aislante de pintura de nitruro de boro. Esta pintura consiste en una suspensión de nitruro de boro en agua la cual se aplicaba a pincel y luego de un secado previo a temperatura ambiente, se horneaba a unos 240 °C para su total secado y endurecimiento.

El electrodo de trabajo se utilizó con un pulido previo con papel esmeril fino del tipo utilizado en traba-

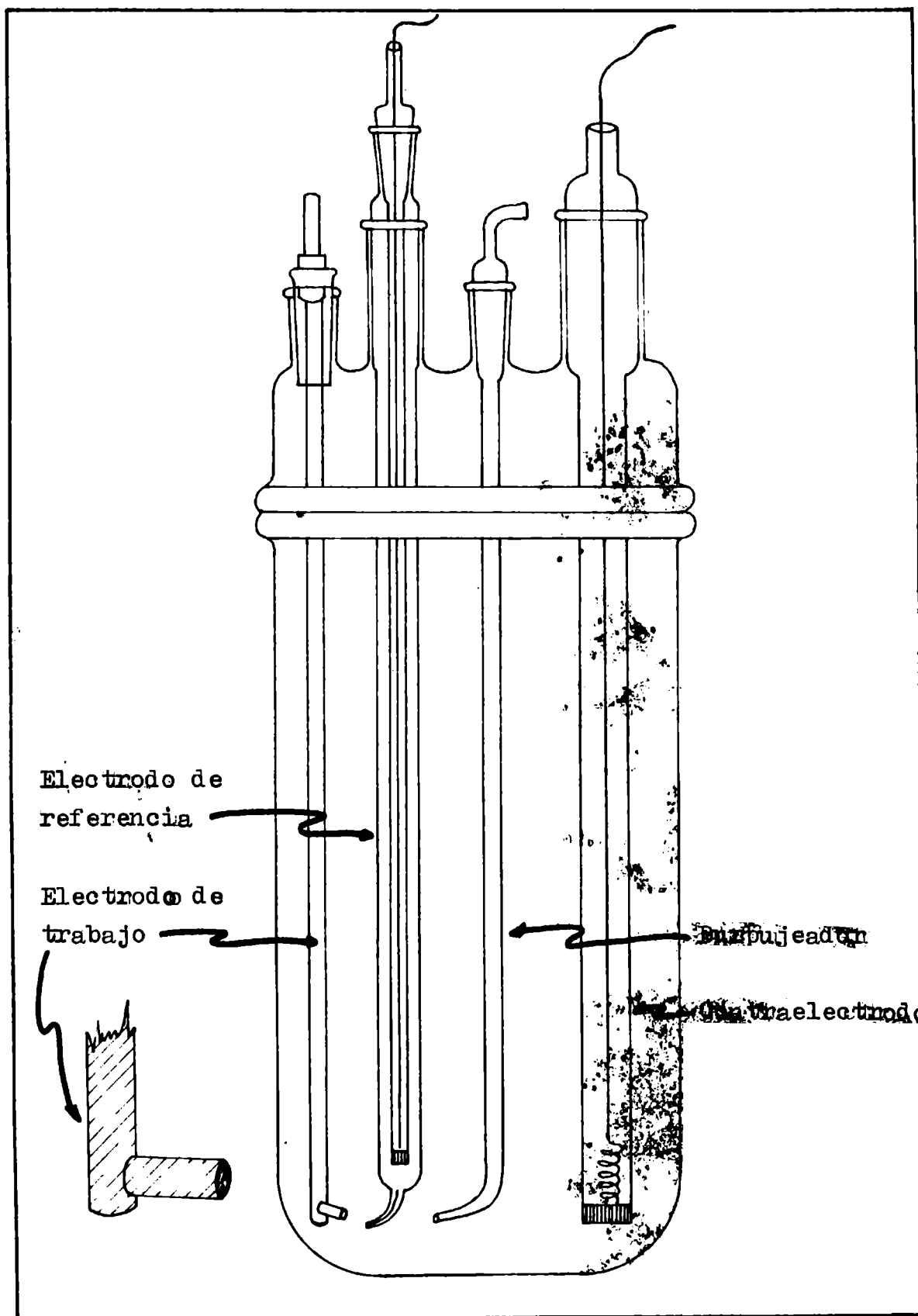


Figura 1: Celda electrolítica

II.3- Drogas utilizadas

El electrolito que se usó en todos los casos fue bisulfato de potasio de calidad pro-análisis, de marcas Mallinckrodt o Riedel de Haen.

En el electrodo de referencia se empleó sulfato de plata marca Analar.

Los gases que se burbujeaban en la celda eran hidrógeno común, oxígeno común y nitrógeno cuatro bandas.

El H_2 y el N_2 se purificaban previamente por medio de un tren compuesto de un burbujeador con solución ácida de sulfato de cromo en presencia de granallas de cinc amalgamado (para la retención de trazas de oxígeno), y un burbujeador con ácido sulfúrico concentrado (para la retención de agua). Estos burbujeadores estaban separados entre sí y del resto de la línea por medio de trampas de seguridad.

El O_2 se purificaba pasándolo por un burbujeador con ácido sulfúrico concentrado para la retención de agua.

II.4- Mezclas de gases

Cuando se utilizaron mezclas de gases ($H_2 + N_2$), en distintas proporciones, fueron preparadas de la siguiente manera:

Se evacuaba un recipiente de vidrio de 20 lt de capacidad, luego se hacía entrar uno de los gases hasta la presión requerida, que se leía en un manómetro de mercurio adaptado al recipiente. Entonces se completaba el llenado del recipiente hasta presión atmosférica con el otro gas.

La mezcla se hacía burbujear en la celda, forzando su salida por medio de la inundación con agua del recipiente que la contenía.

II.5- Medidas estacionarias. Circuito galvanostático

El circuito galvanostático utilizado, consistía en:

- Una fuente de tensión continua regulada marca LFP que permite aplicar tensiones hasta un máximo de 30 V, con una salida máxima de 1 A.
- Una caja de resistencias que va de 100 ohm hasta 2000 ohm.

- Un microamperímetro Kipp y Zonen Microva AL 4.
- Los potenciales del electrodo de trabajo respecto del electrodo de referencia se medían en un milivoltímetro Knick.
- Una llave interruptora de mercurio.

II.6- Medidas no estacionarias. Métodos de relajación

Se hicieron utilizando el circuito galvanostático descrito, pero utilizando para el registro de variaciones del potencial con el tiempo, un registrador automático Sargent modelo MR, para tiempos largos; y un osciloscopio Tektronix tipo 545 A, provisto de una cámara fotográfica Robot, para tiempos cortos.

II.7- Voltimetría cíclica

El circuito empleado para realizar este tipo de medidas se muestra en la figura 2. El fundamento de este circuito es el siguiente:

El potencióstato suministra a la celda la corriente necesaria para que la diferencia de potencial entre los terminales a y b de aquel sea cero o muy próximo a cero. La tensión de entrada al terminal a está formada por una tensión variable con el tiempo (función rampa) en serie con una tensión continua dada por b. Por medio de controles apropiados es posible modificar la amplitud de la función rampa, el tiempo de duración de un ciclo y el nivel de tensión continua. En estas condiciones, la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo (terminal b) y el de referencia, se ve obligada a seguir las variaciones del potencial del terminal a. La corriente circula por la resistencia de precisión R, produciendo una diferencia de potencial que es aplicada al amplificador vertical del osciloscopio. La tensión entre el electrodo de referencia y el electrodo de trabajo se aplica al amplificador horizontal del osciloscopio.

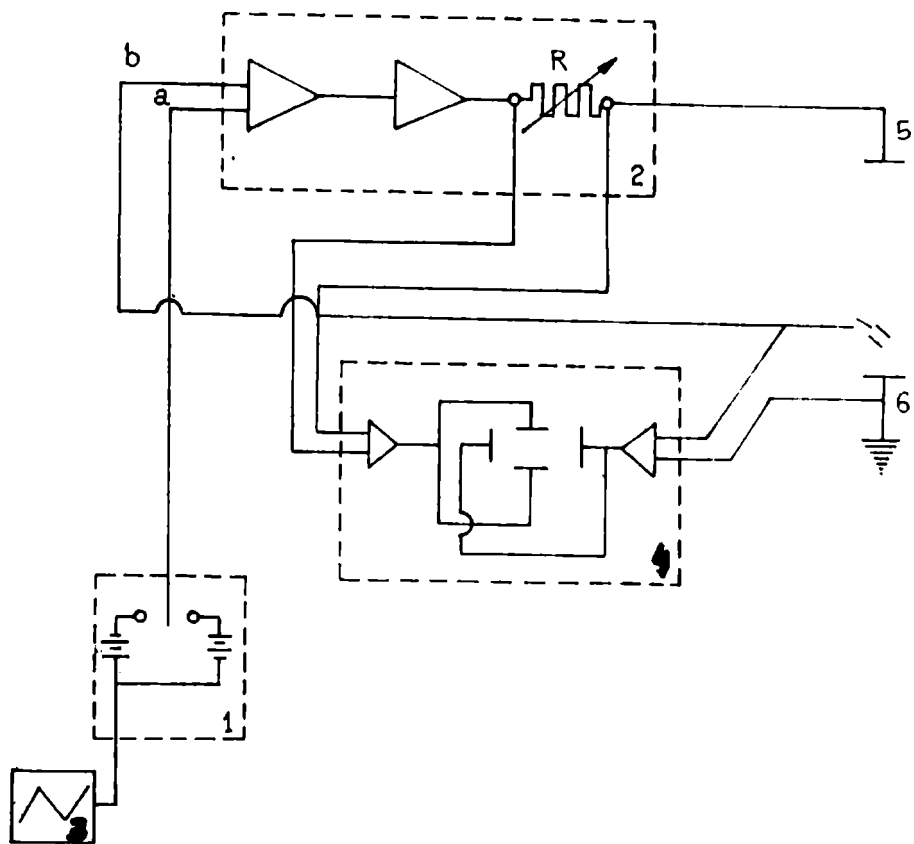


Figura 2: Circuito para voltametría cíclica

- 1.- Fuente de potencial variable
- 2.- Potenciostato
- 3.- Generador de función rampa
- 4.- Osciloscopio
- 5.- Contraelectrodo
- 6.- Electrodo de trabajo
- R Resistencia de precisión variable por pasos

B. Resultados obtenidos en la región catódica

II.8- Experiencias estacionarias

Se hicieron experiencias galvanostáticas a distintas temperaturas y utilizando electrodos de gnafito recién pulidos, o bien usándolos sin renovar sus superficies durante varias experiencias.

Todas las expperiencias fueron hechas burbujeando hidrógeno antes y durante las mismas, asegurando así la saturación constante del electrolito.

Se notó que se obtenían curvas de polarización más reproducibles y más limpias, cuando el electrodo de trabajo había sido utilizado en experiencias catódicas previas, por lo que se optó por utilizar electrodos pulidos a los que se les daba un pulso catódico de corriente de 1 mA durante 10 minutos, uniformando así el punto de partida para todas las experiencias. Los potenciales de reposo obtenidos luego del pulso catódico previo estaban en aproximadamente + 200 mV.

Las pendientes de Tafel obtenidas a las distintas temperaturas de trabajo, están reunidas en la tabla **1**, donde también constan los valores de la corriente de intercambio, i_0 . Estas pendientes eran buenas en el intervalo de corrientes que va de $9 \cdot 10^{-5}$ a $15 \cdot 10^{-2}$ A/cm². Durante estas experiencias también se observó que a una densidad de corriente de alrededor de 10^{-1} A/cm², aparecía una tendencia a llegar a una pendiente infinita. Algunas curvas características se representan en las figuras **3 y 4**.

De la dependencia de los valores de i_0 con la temperatura, se pudo calcular la energía de activación experimental para el proceso catódico, siendo de aproximadamente 29 kcal/mol, siendo este valor incorrecto, como se verá más adelante. (Figura **5**).

II.9- Experiencias no estacionarias

Se sacaron varias series de fotos de transitorios a distintos tiempos, pero se comprobó, que dada la lentitud del proceso de relajación, era necesario seguir el mismo a tiempos

Tablã 1

Parámetros cinéticos derivados
de las líneas de Tafel catódicas

T °C	$(b_T)_c$ V	$i_o \cdot 10^6$ A/cm ²	$2,303 \cdot RT/F$ V
230	0,076	28,8	0,095
245	0,086	57,5	0,098
261	0,096	120,1	0,101
277	0,104	276,0	0,105

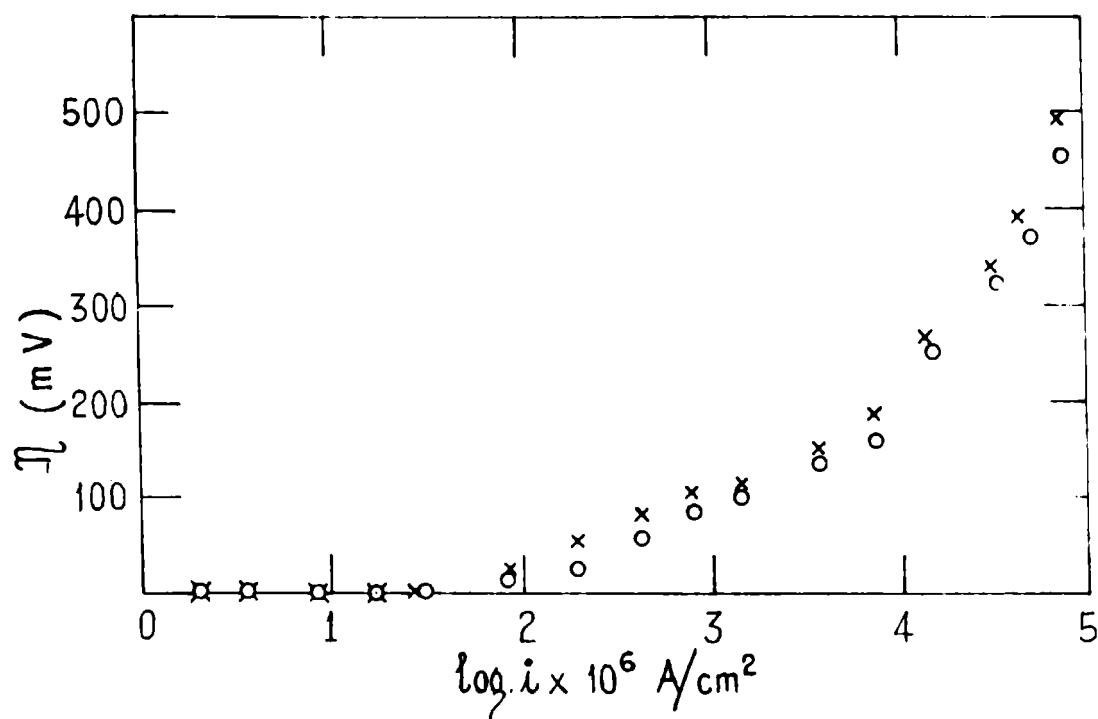


Figura 3: Experiencias galvanostáticas catódicas

x a 230 °C

o a 250 °C

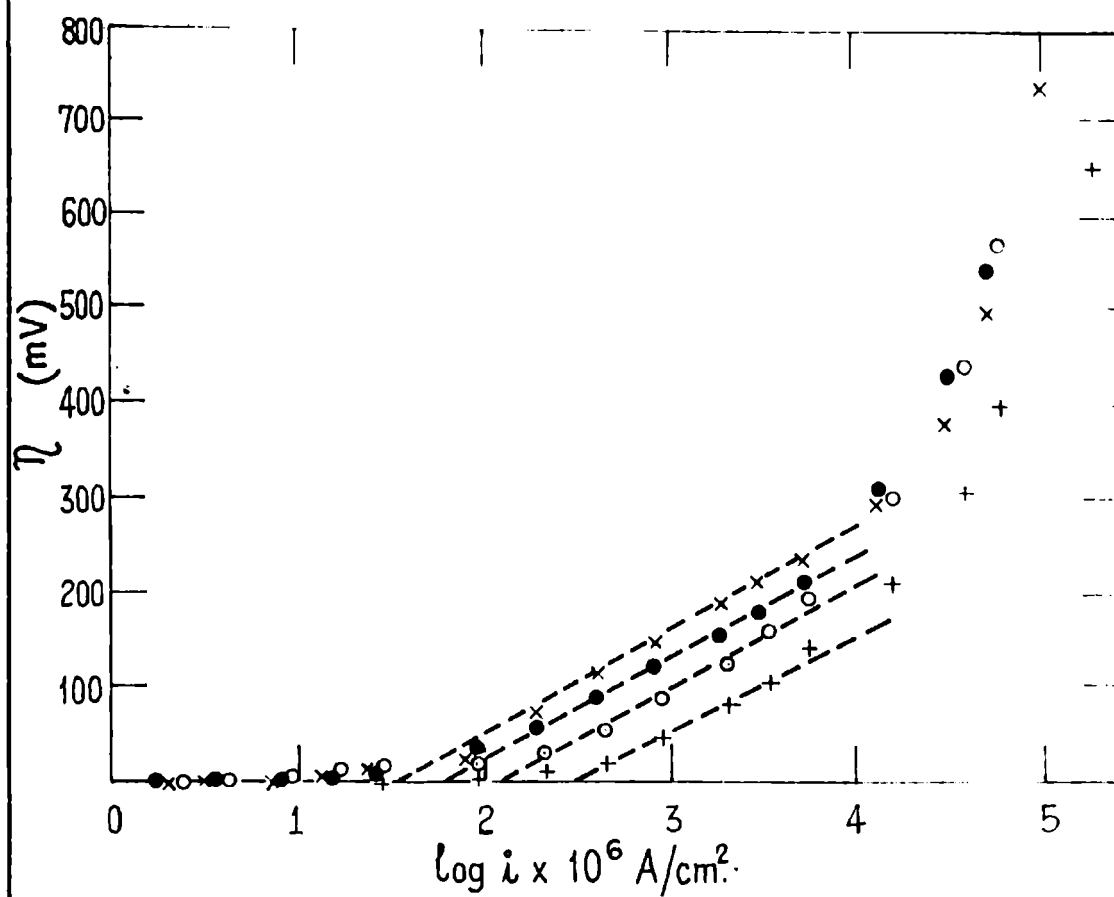


Figura 4: Experiencias galvanostáticas catódicas

- \times a 239 °C
- \bullet a 244 °C
- \circ a 261 °C
- $+$ a 277 °C

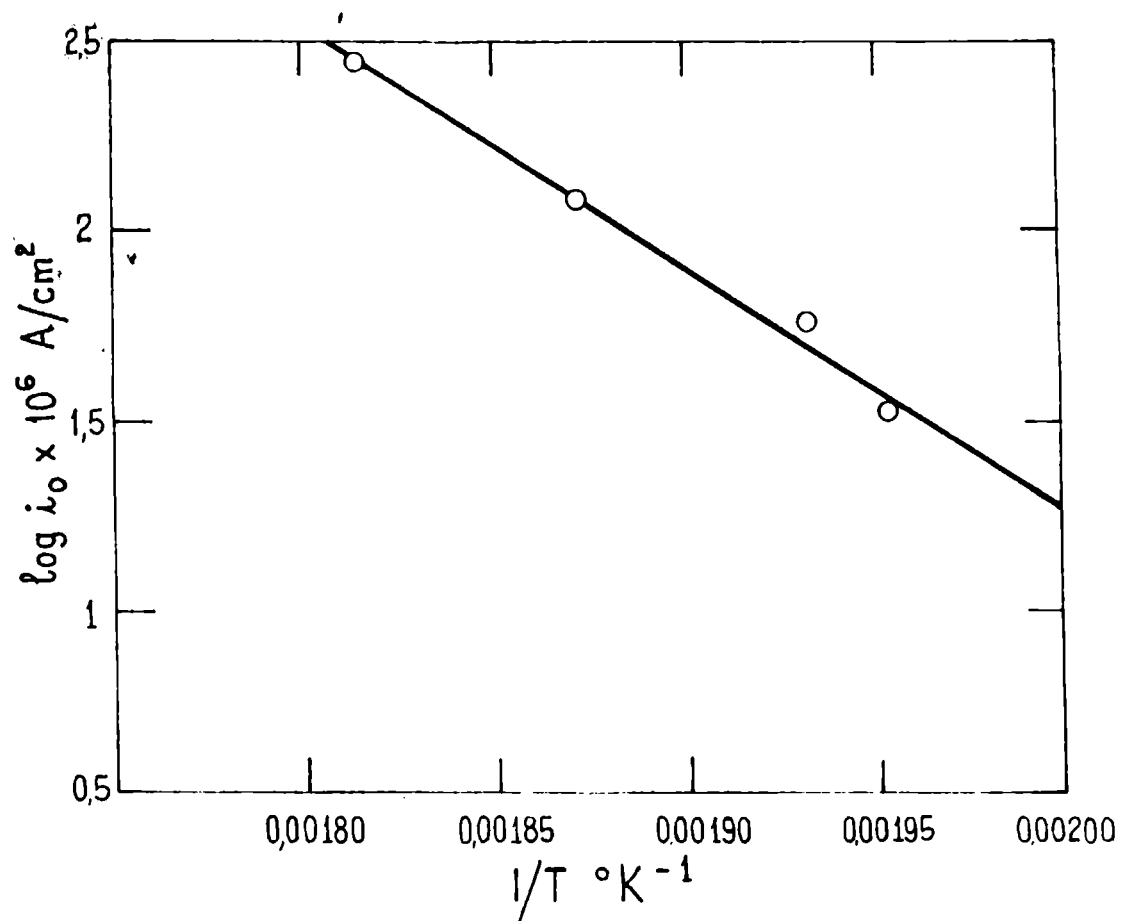


Figura 5: Representación de la ecuación de Arrhenius

mucho más largos que los permitidos por el osciloscopio, por lo tanto se utilizó un registrador potenciométrico.

El sobrepotencial decrecía logarítmicamente con el tiempo, una vez interrumpida la corriente, obteniéndose pendientes comprendidas entre 0,050 y 0,070 V. (Figura 6).

Se hizo el cálculo de las capacidades diferenciales del electrodo a partir de los datos de las curvas de descenso, y se notó que las mismas decrecían con el aumento del sobrepotencial η , como se puede ver en las tablas 2 y 3. En los valores de C_e está involucrado un factor de rugosidad del orden de $2 \cdot 10^2$. Además hay una notoria variación de los valores de C_e con la temperatura, como se puede comprobar en las tablas ya mencionadas.

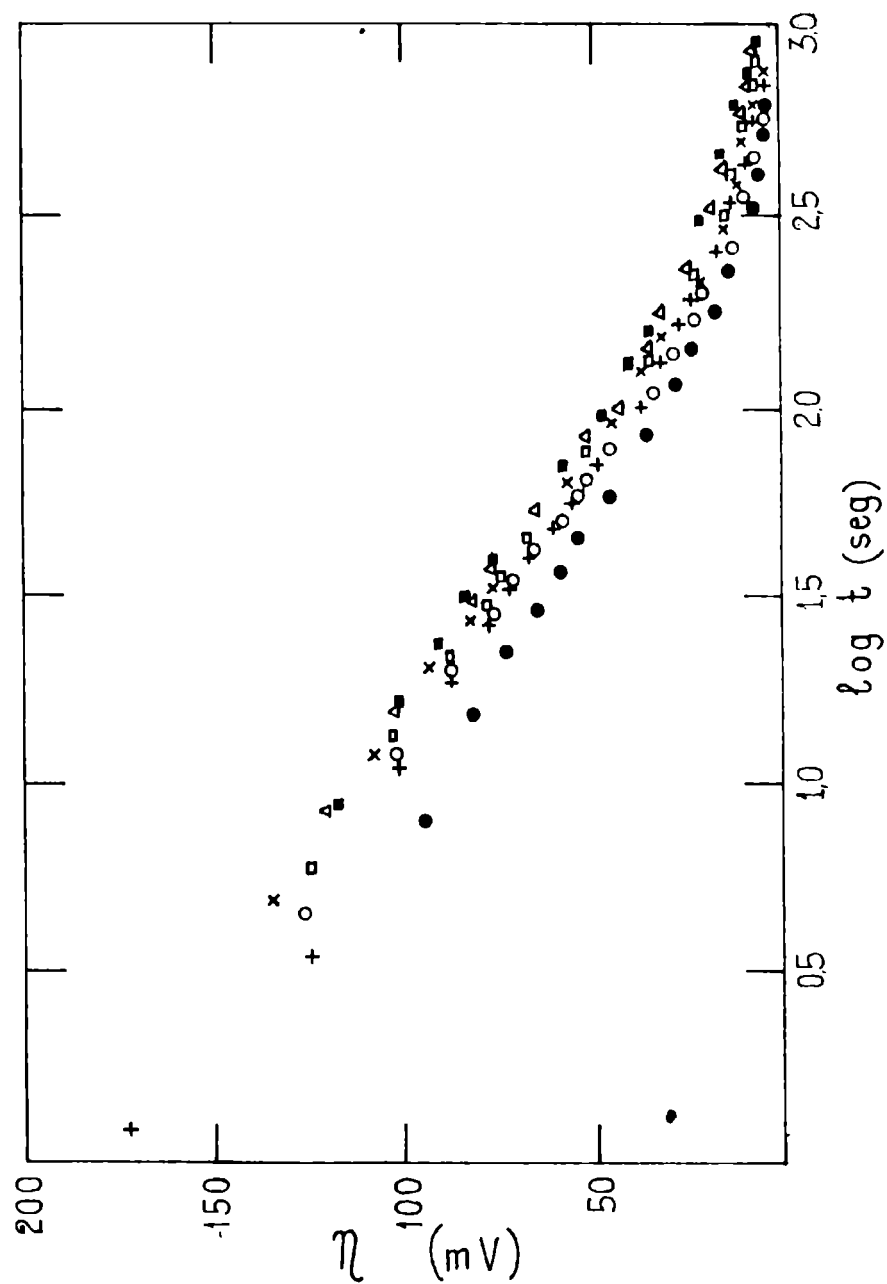


Figura 6: Curvas de descenso catódicas
 ● $i=1564 \text{ A/cm}^2$; ♦ $i=2661 \text{ A/cm}^2$
 ○ $i=4412 \text{ A/cm}^2$; × $i=8775 \text{ A/cm}^2$
 □ $i=13163 \text{ A/cm}^2$; ▲ $i=16684 \text{ A/cm}^2$
 ■ $i=20948 \text{ A/cm}^2$

Tabla 2

Capacidades diferenciales de electrodo
obtenidas a sobrepotenciales catódicos (T=278°C)

$\eta \cdot 10^3$ V	$C_e \cdot 10$ F/cm ²
56	2,31
127	1,63
157	1,57
178	1,44
227	0,70
254	0,37
279	0,26
302	0,15

Tabla 3

Capacidades diferenciales de electrodo
obtenidas a sobrepotenciales catódicos (T=262°C)

$\eta \cdot 10^3$ V	$C_e \cdot 10$ F/cm ²
85	1,45
132	0,95
157	0,60
180	0,44

C. Resultados obtenidos en la región anódica

II.10- Experiencias estacionarias

Todas las curvas anódicas potencial-corriente, fueron obtenidas con electrodos recientemente pulidos, y sin que les fuera aplicado un pulso de corriente previo a la experiencia propiamente dicha.

Se hicieron curvas de polarización con el burbujeo de mezclas con distintas proporciones de hidrógeno en nitrógeno, así como también con hidrógeno puro. En todos los casos el gas era burbujeado durante unos 10 a 30 minutos antes de comenzar la electrólisis para saturar el electrolito con la mezcla.

Todas las curvas así obtenidas presentaban la característica de una corriente límite que variaba linealmente con la raíz cuadrada de la presión parcial de hidrógeno en la mezcla gaseosa.

Fueron hechas experiencias a 240 °C, y además fueron obtenidos valores confirmatorios a 261 y 280 °C.

Todos los datos se pueden ver en la tabla 4 y en las figuras 7 y 8

II.11- Experiencias no estacionarias

Se obtuvieron curvas de descenso del sobrepotencial en función del tiempo, luego de la interrupción del pasaje de corriente. El proceso, dada su lentitud, fue registrado en un registrador potenciométrico.

No se logró obtener líneas rectas representando η en función de log tiempo, ni $\log \eta$ vs. t ; no obstante ello, en la primera de las representaciones se obtenía una pendiente b' que tenía tendencia a adquirir el valor infinito, cuando la curva era obtenida a partir de potenciales correspondientes a la corriente límite hallada en el transcurso de las experiencias estacionarias.

II.12- Voltametría cíclica

Utilizando una velocidad de barrido de 14 mV/seg,

Tabla 4

Corrientes límites anódicas

T	p_{H_2}	$p_{H_2}^{1/2}$	$i_L \cdot 10^6$
°C	atm	atm ^{1/2}	A/cm ²
240	0,052	0,228	6,4
	0,19	0,44	8,9-12,6
	0,27	0,52	14,2-15,9
	0,725	0,851	23,7-24,4
	1	1	28,2
261	1	1	33,6-36,2
	0,51	0,714	23,0-25,1
280	0,50	0,71	23,0-26,54
	0,077	0,277	10,6-12,4

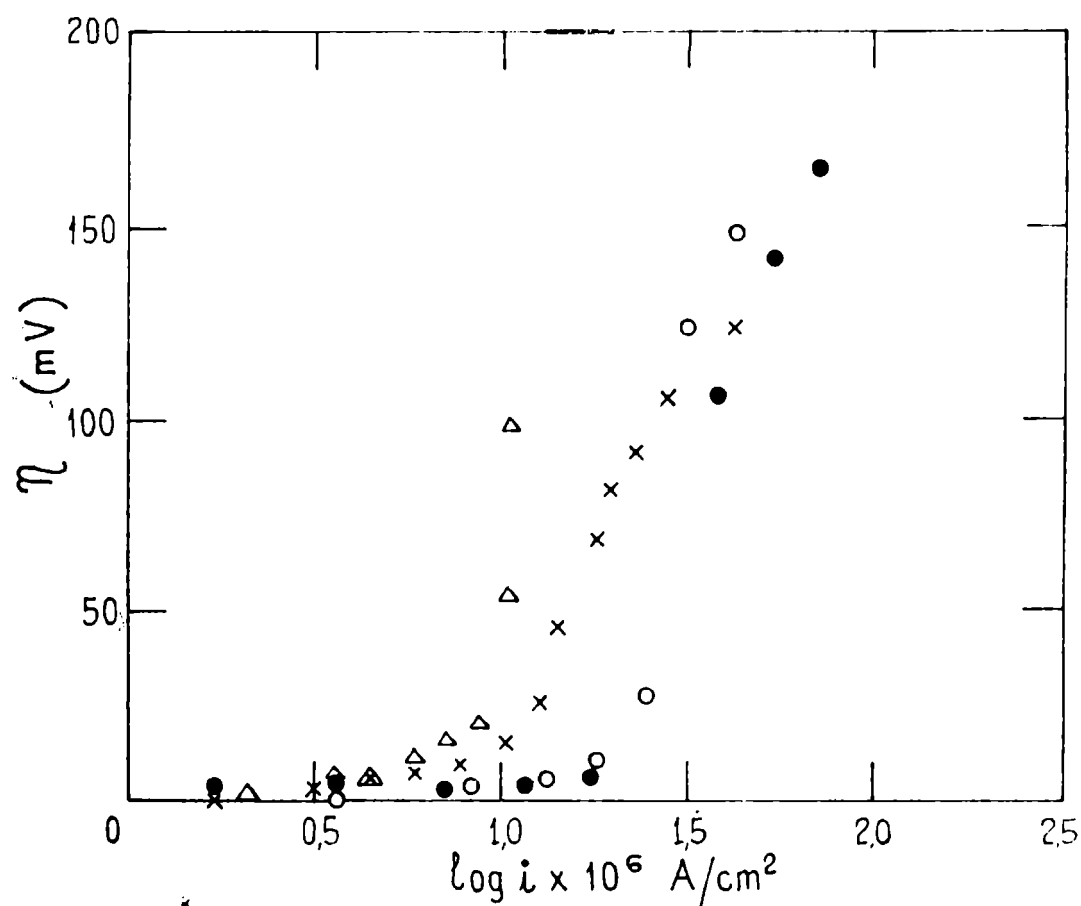


Figura 7: Experiencias galvanostáticas anódicas

- $p_{H_2} = 1$ atm
- $p_{H_2} = 0,5$ atm
- × " = 0,27 atm
- △ " = 0,19 atm

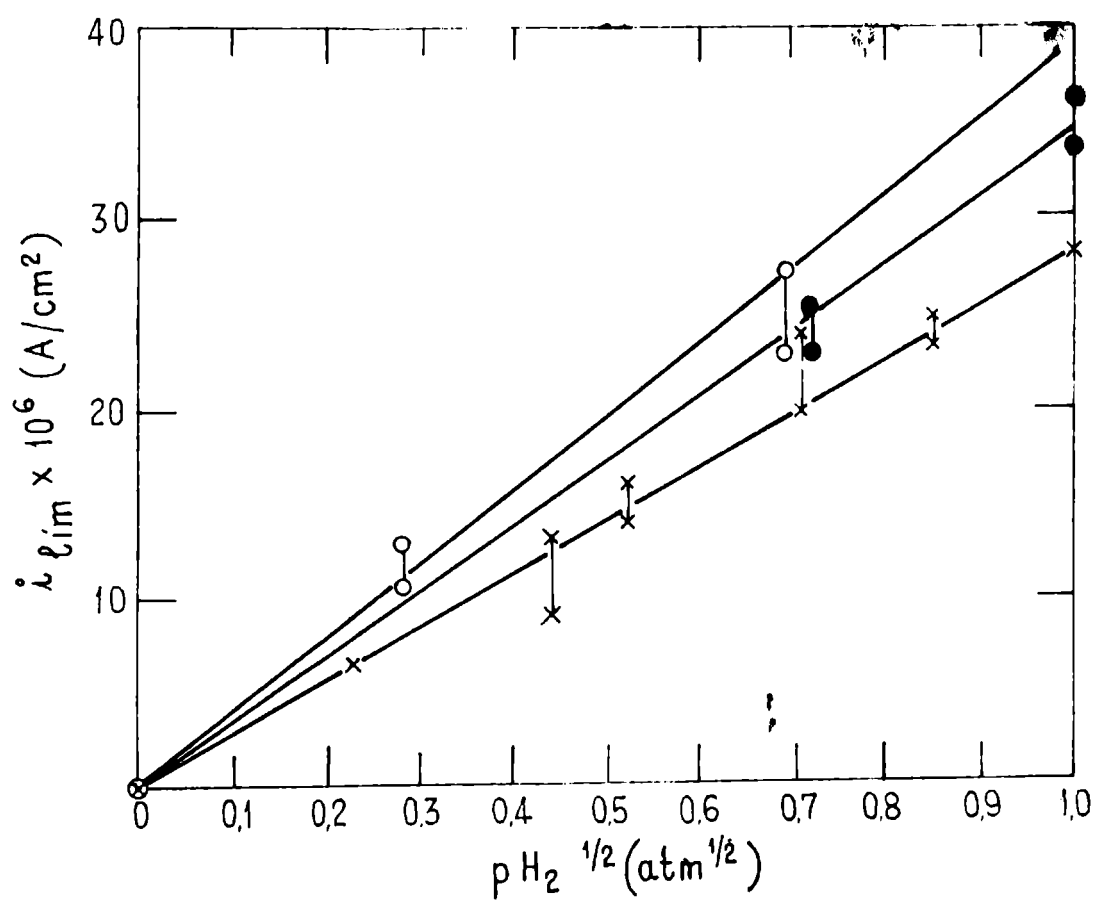


Figura 8: Representación gráfica de i_L en función de $p_{H_2}^{1/2}$

- ✕ a 240 °C
- a 261 °C
- a 280 °C

se obtuvieron diagramas que, partiendo del potencial de reposo del sistema y desplazándose hacia regiones de potenciales anódicos, presentaban la particularidad de tener dos picos más o menos definidos en la región de potenciales crecientes y otros dos picos más o menos en las mismas regiones de potencial, que surgían cuando se aplicaban potenciales decrecientes.

El primer pico de la zona de potenciales crecientes y el segundo de la zona de potenciales decrecientes, se hallan a un sobrepotencial aproximado de 70 u 80 mV. Los dos picos restantes se hallan en una región de potencial de aproximadamente 160 a 180 mV.

Se pueden comparar estas regiones con las curvas de polarización estacionarias obtenidas en condiciones similares de temperatura, presión parcial de hidrógeno y electrodo utilizado (Figura 7). Se ve que la primer región a la que se ha hecho referencia corresponde a la zona de aparición de la corriente límite. La segunda región se halla en la zona donde aparece el desprendimiento de oxígeno por oxidación electroquímica del bisulfato de potasio pues, según se puede ver en la figura 7 es una zona en que la pendiente es de unos 100 mV, que a la temperatura a la que se trabaja, corresponde a la descarga de O_2 .

CAPITULO III
Experiencias con grafito poroso
A. Parte experimental

III.1- Celda electrolítica

En la figura **9** se puede observar la celda utilizada. Su diámetro era de 9 cm y su altura de 13 cm. En el centro del cabezal había un esmeril standard que permitía la entrada del electrodo de trabajo que se describe más adelante.

El contraelectrodo y el electrodo de referencia eran iguales a los utilizados en las experiencias con grafito denso.

El cabezal presentaba además, un esmeril para ubicar la vaina de una termocupla, y una salida de gases.

III.2- Electrodo de trabajo

Consistía en una barra de grafito denso de 2 cm de diámetro y 14 cm de longitud, con uno de sus extremos maquinado conicamente, para ser insertado en el esmeril standard del cabezal de la celda; estando el otro extremo roscado para permitir la colocación de distintas cabezas de grafito poroso sobre el mismo vástago. El vástago tenía una perforación longitudinal de 2 mm de diámetro, que permitía la llegada del gas hasta el tapón de grafito poroso, a través del cual se hacía burbujear en el electrolito. El extremo superior del vástago, también presentaba una rosca en la cual se adaptaba una pieza de bronce que estaba soldada a la línea que conducía el gas desde el cilindro que lo contenía.

En cuanto a la cabeza del electrodo, se puede apreciar en la figura **10**, junto con el electrodo de trabajo completo. La cabeza estaba hecha de grafito denso, y el electrodo de trabajo propiamente dicho, era una pastilla de grafito poroso FC-11 provisto por la compañía Pure Carbon Co., de un área transversal de aproximadamente 1 cm². Esta cabeza presentaba en el extremo donde se insertaba la pastilla de grafito poroso, una cámara cilíndrica del diámetro de la pastilla (12 mm), y de una altura de 2 mm. Esta cámara permitía que la presión del gas a la entrada de la pastilla fuera uniforme en

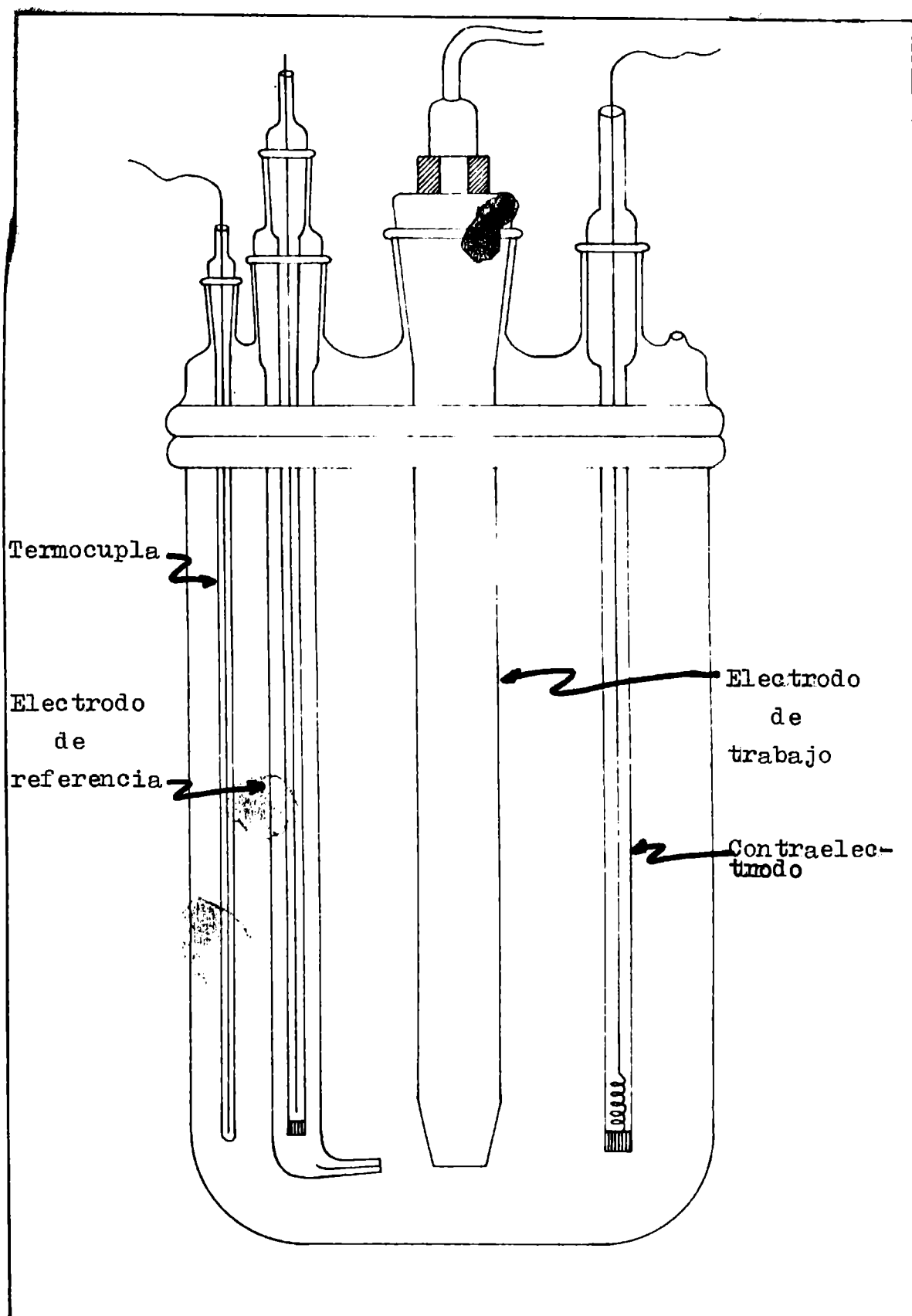


Figura 9: Celda electrolítica

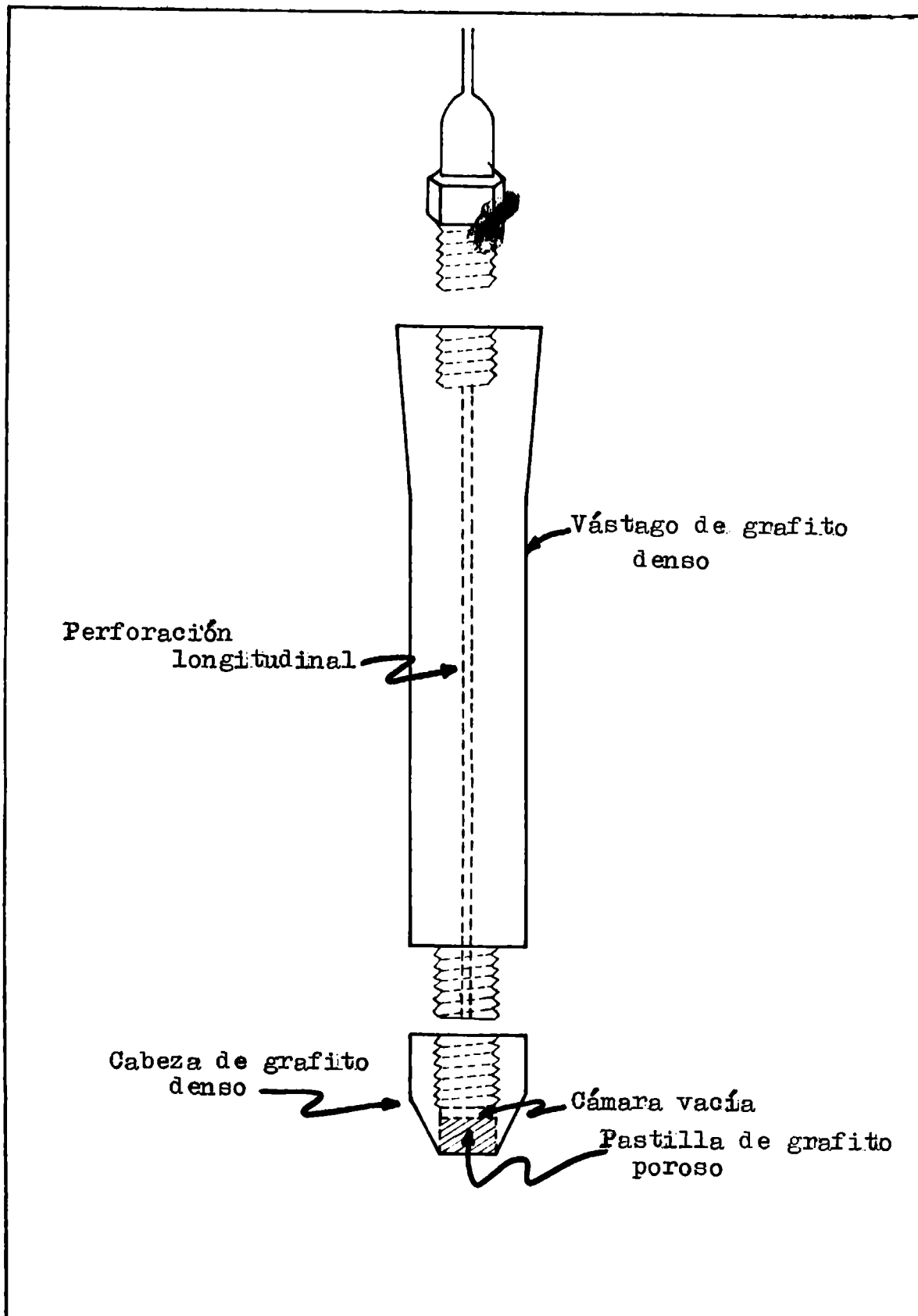


Figura 10: Electrodo de trabajo

toda su área transversal. Las pastillas utilizadas en la mayor parte de las experiencias tenían un espesor de unos 6 mm aunque se realizaron también, experiencias en las cuales se varió el espesor a 2,6 y 4 mm.

Las cabezas de los electrodos eran sometidas previo al armado de los mismos, a un tratamiento que consistía en:

- a).- Hervirlas con agua destilada durante 30 minutos.
- b).- Hervirlas con ácido clorhídrico (p.a.) concentrado durante aproximadamente 20 minutos.
- c).- Hervirlas nueva mente con agua destilada que era renovada 3 ó 4 veces para eliminar bien los vestigios de HCl.
- d).- Se las secaba en una estufa a 120 °C durante 30 minutos.
- e).- Se las secaba en una estufa de vacío a 200 °C durante 12 a 15 horas.

Una vez armado el electrodo, se lo cubría con una capa de pintura de nitruro de boro, en todas las partes construídas con grafito denso, dejando sólo en contacto con el electrolito, la pastilla de grafito poroso. La operación de pintado se realizaba del mismo modo a como se describió con los electrodos densos.

III.3- Drogas utilizadas

Se empleaba bisulfato de potasio y sulfato de plata (para el electrodo de referencia), de las mismas calidades que las utilizadas en las experiencias con grafito denso.

Los gases que se burbujeaban en la celda a través del electrodo de grafito poroso, eran hidrógeno puro o mezclado en distintas proporciones con nitrógeno. Estas mezclas fueron preparadas especialmente por La Oxígena S.A., utilizando gases de alta pureza.

III.4- Medidas estacionarias

- a).- Galvanostáticas

Se utilizó el mismo circuito ya descripto en las experiencias con grafito denso; en las medidas del potencial se utilizó un registrador potenciométrico Sargent modelo MR.

- b).- Potenciostáticas

Se usó un potenciostato marca LYP, midiendo las corri

tes en un microamperímetro Kipp y Zonen Microva. Al 4 mV los potenciales aplicados en un potenciómetro Radiometer pHM 4, o en un potenciómetro Radiometer pHM 26.

III.5- Medidas no estacionarias

Se hicieron curvas de ascenso y descenso del sobre-potencial en función del tiempo utilizando el circuito galvanostático descrito, y haciendo su registro fotográfico con una cámara Solartron acoplada a la pantalla de un osciloscopio Tektronix tipo 545 A.

III.6- Medida de ángulos de contacto

Para determinar el ángulo de contacto entre grafito poroso y bisulfato de potasio fundido en presencia de hidrógeno se proyectó y construyó el siguiente equipo:

Como se ve en la figura 11, consiste en un tubo de vidrio Pyrex de 4 cm de diámetro y de 30 cm de longitud el cual presenta en uno de sus extremos un esmeril standard en el que se adapta otro segmento del mismo tubo de vidrio, cerrado en su otro extremo, al igual que el extremo libre del primer tubo, por una ventana de vidrio neutro de 3 mm de espesor. Estas ventanas están adheridas al tubo por medio de lacre, y el sellado fue terminado recubriendo la unión con una capa de colodión elástico.

Este dispositivo tiene una entrada y una salida de gas, para la obtención de la atmósfera de hidrógeno adecuada en su interior.

Como se puede ver en la figura 11, un segmento de unos 10 cm del tubo está rodeado por una cinta calefactora adecuada para obtener unos 250 °C en el interior del tubo.

En esta zona se introducía una placa plana de grafito poroso de 4 cm. 3cm. 0,2cm, sobre la cual se colocaba un gránulo de bisulfato de potasio previamente fundido y solidificado para eliminar humedad.

Una de las ventanas era iluminada por una lámpara mientras que la otra permitía fotografiar la gota de bisulfato de potasio fundido que se formaba al llegar la temperatura al punto de fusión.

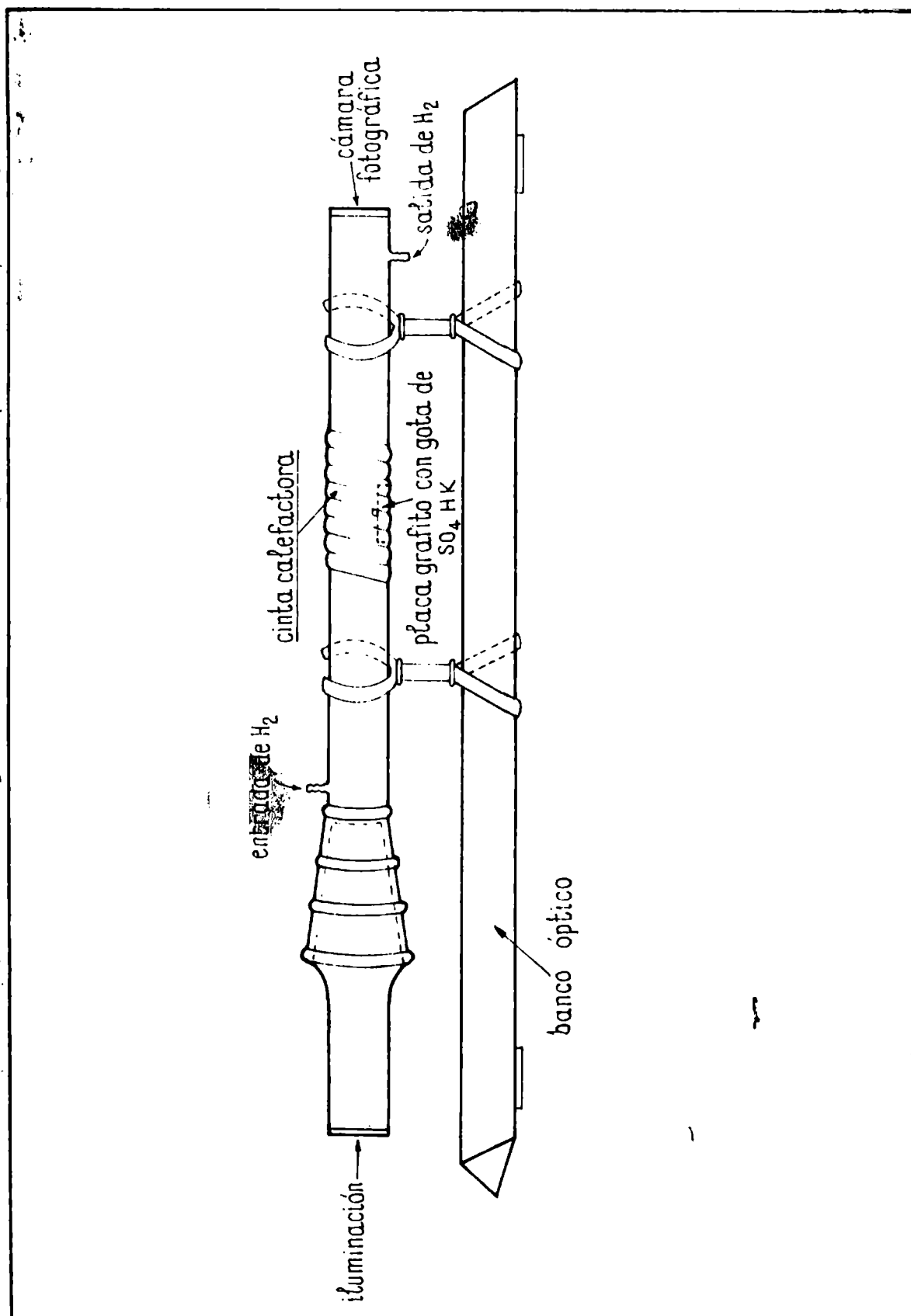


Figura 11: Equipo para medición de ángulos de contacto

Todo el conjunto estaba montado en un banco ~~potasio~~
y se nivelaba perfectamente antes de comenzar la fusión del
bisulfato de potasio.

B. Resultados obtenidos en la región catódica

III.7a- Experiencias estacionarias galvanostáticas

Se hicieron con burbujeo de hidrógeno antes y durante la experiencia para asegurar total saturación del electro-lito a la temperatura de trabajo.

De la misma manera que en las experiencias con grafito denso, el electrodo de trabajo era sometido a un pulso de corriente catódica de 1 mA durante 10 minutos, para uniformar el punto de partida de todas las experiencias que se hacían a continuación.

Estas experiencias dieron como resultado pendientes b de Tafel mucho mejor definidas que las obtenidas con grafito denso, siendo las mismas correspondientes a RT/F como se puede ver en la figura 12.

Se hicieron curvas de polarización a 245, 264 y 289 °C. De estas experiencias se sacaron los valores de la corriente de intercambio, i_0 , por extrapolación de la pendiente b de Tafel a sobrepotencial cero. Los valores hallados se pueden ver en la tabla 5

De la gráfica de los valores de los logaritmos de i_0 en función de las inversas de las temperaturas absolutas correspondientes a cada i_0 , se sacó el valor de su pendiente que permite el cálculo del calor aparente de activación para la reacción, según la ecuación de Arrhenius. (Figura 13). Este calor de activación dió un valor de aproximadamente 11 kcal/mol.

Se hizo además una experiencia a 250 °C en la cual se burbujeó oxígeno en lugar de hidrógeno, antes y durante la electrólisis. La curva de polarización obtenida presentaba una pendiente b de Tafel de igual valor que cuando se burbujeaba hidrógeno en el sistema. (Figura 14). Es decir, que en principio, la descarga de iones hidrógeno del sistema fundido en estudio, es independiente del gas que se burbujea.

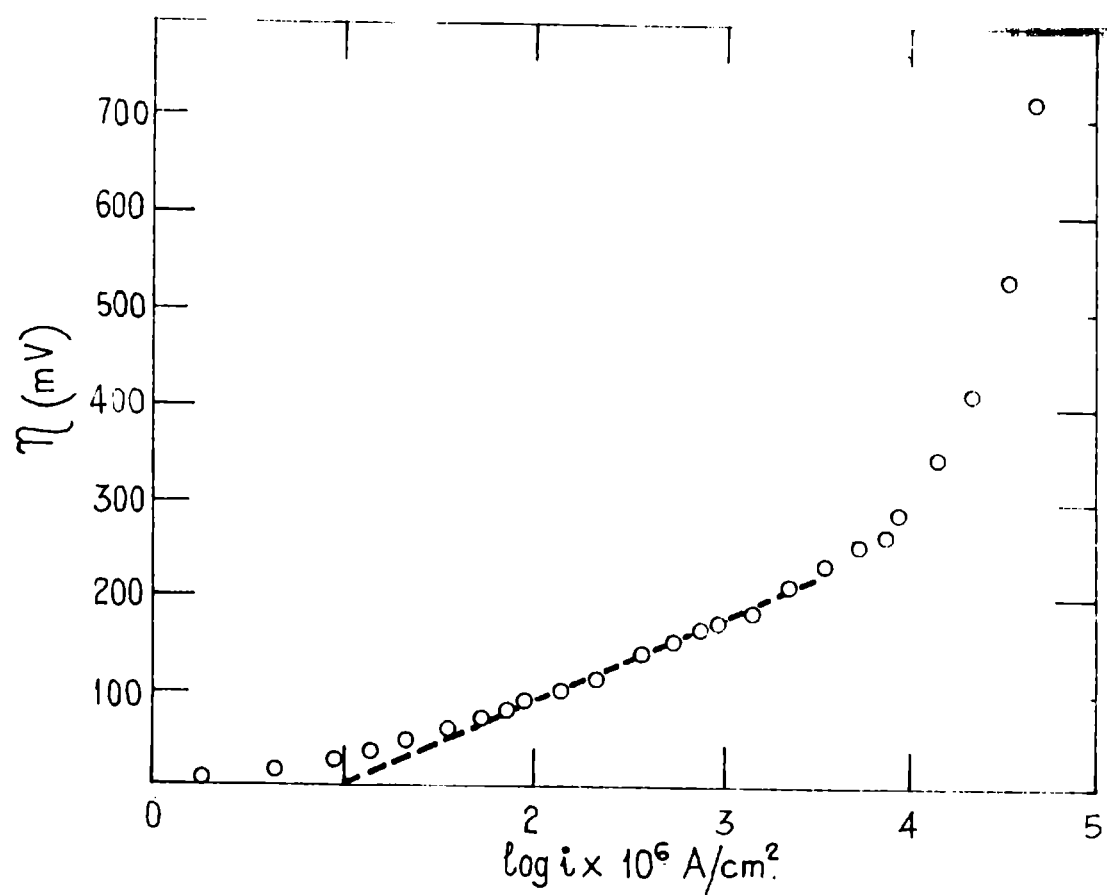


Figura 12: Experiencia galvanostática catódica
● a 245 °C

Tabla 5

Parámetros cinéticos derivados
de las líneas de Tafel catódicas

T $^{\circ}C$	$(b_T)_c$ V	$i_o \cdot 10^6$ A/cm^2
245	0,090	10
264	0,098	15,1
289	0,110	25,1

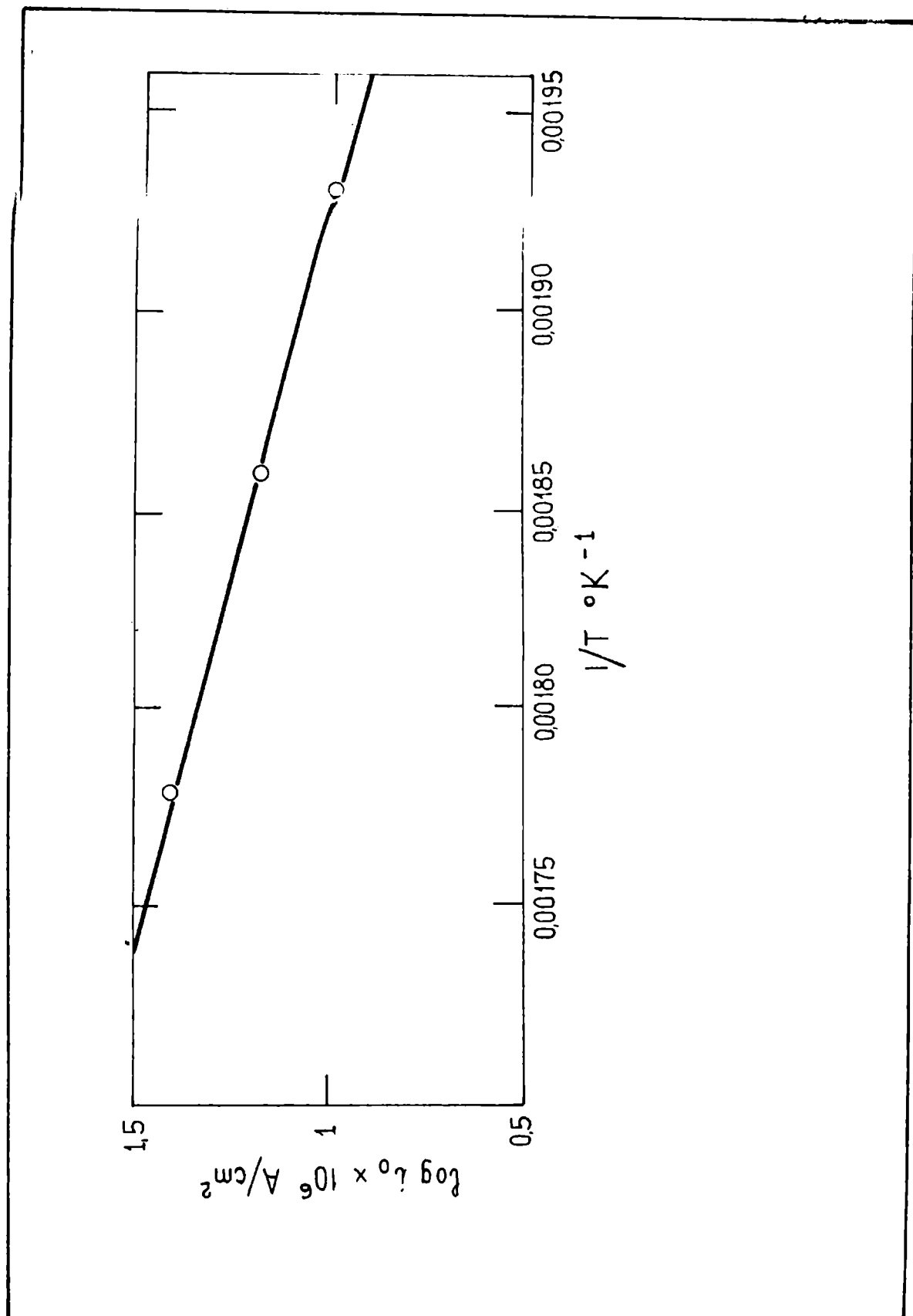


Figura 13: Representación de la ecuación de Arrhenius

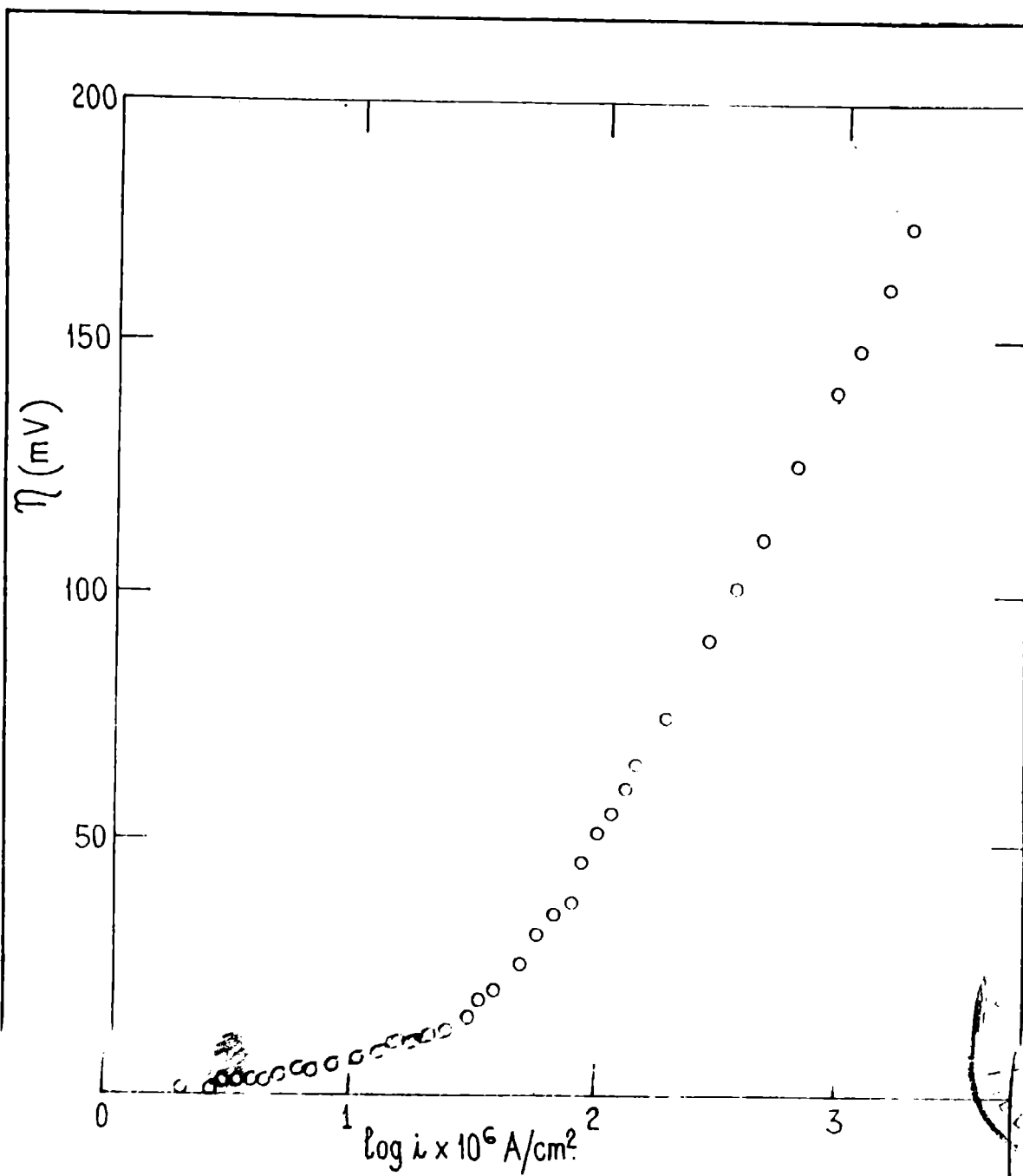


Figura 14: Experiencia galvanostática catódica con burbujeo de oxígeno

III.7b- Experiencias estacionarias potencioestáticas

Fueron hechas curvas de polarización potencioestáticas, que presentaban el mismo valor de pendiente que las galvanostáticas, es decir RT/F . Todas las curvas fueron obtenidas, al igual que las galvanostáticas, con burbujeo de hidrógeno antes y durante la electrólisis. (Figura 15).

Por otra parte, se prestó especial atención a los valores de corriente para sobrepotenciales menores de 50 mV. Se comprobó que la curva η -I no presentaba distorsiones al hacerla varias veces consecutivas siempre con sobrepotenciales catódicos. Las curvas η -I con la región anódica (que se discutirá luego), incluida, se pueden ver en la figura

16

III.8- Experiencias no estacionarias

Se hicieron curvas de descenso a tiempos largos utilizando un registrador potenciométrico para el registro de los potenciales en función del tiempo luego de interrumpido el pasaje de corriente.

Se comprobó que representando η vs, log tiempo, la caída del potencial correspondía al final de la misma, por lo que se optó por utilizar un osciloscopio que permitiera seguir dicha caída a tiempos mucho más cortos.

Se sacaron dos series de fotografías de ascenso y descenso galvanostáticos a 245 y 274 °C. Los tipos de curvas obtenidos se muestran en las figuras 17 y 18.

Los datos de capacidades diferenciales de electrodo obtenidos a partir de curvas de ascenso figuran en la tabla

6

Las capacidades diferenciales de electrodo calculadas a partir de curvas de descenso figuran en la tabla 7

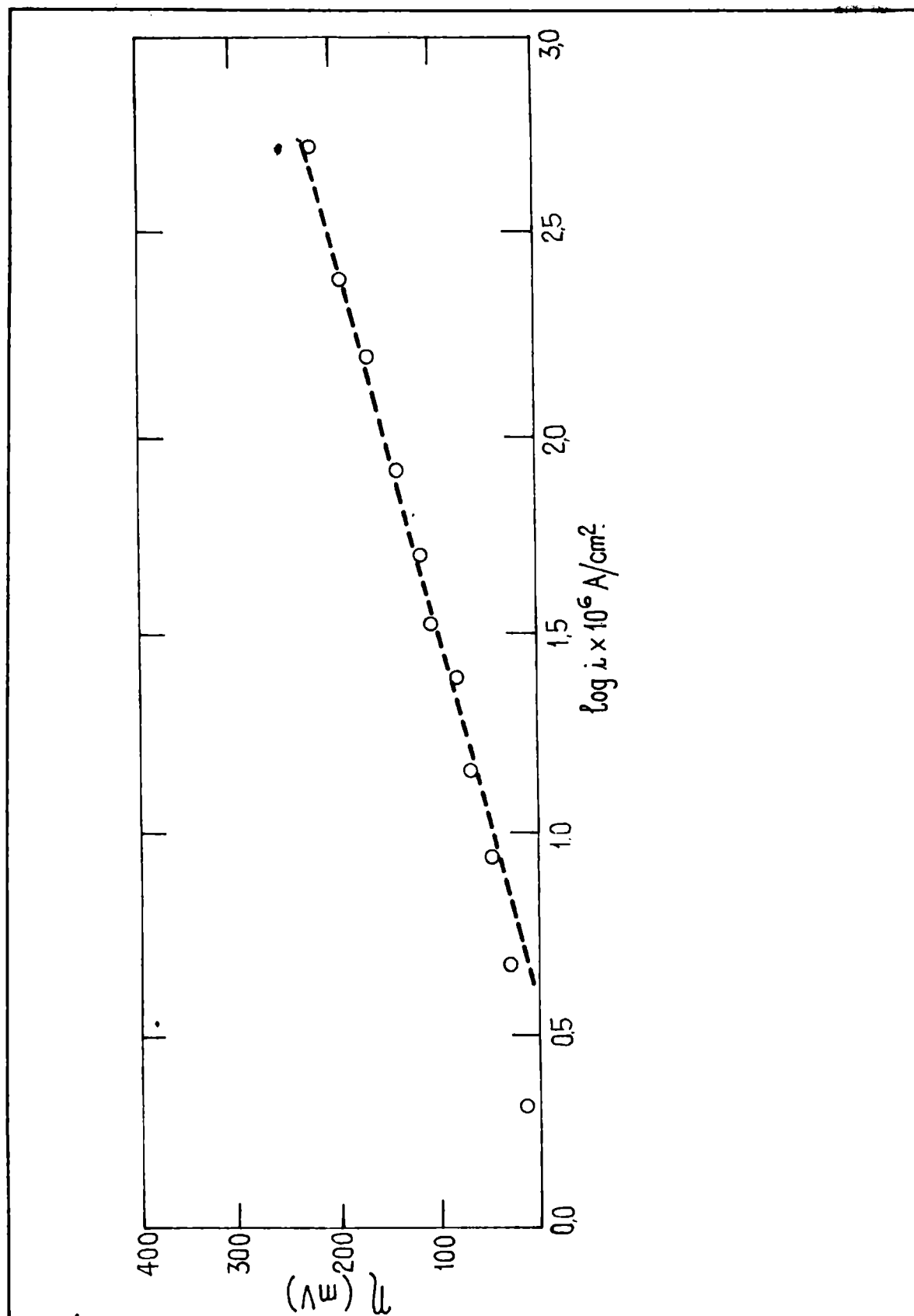


Figura 15: Experiencia potencioestática catódica

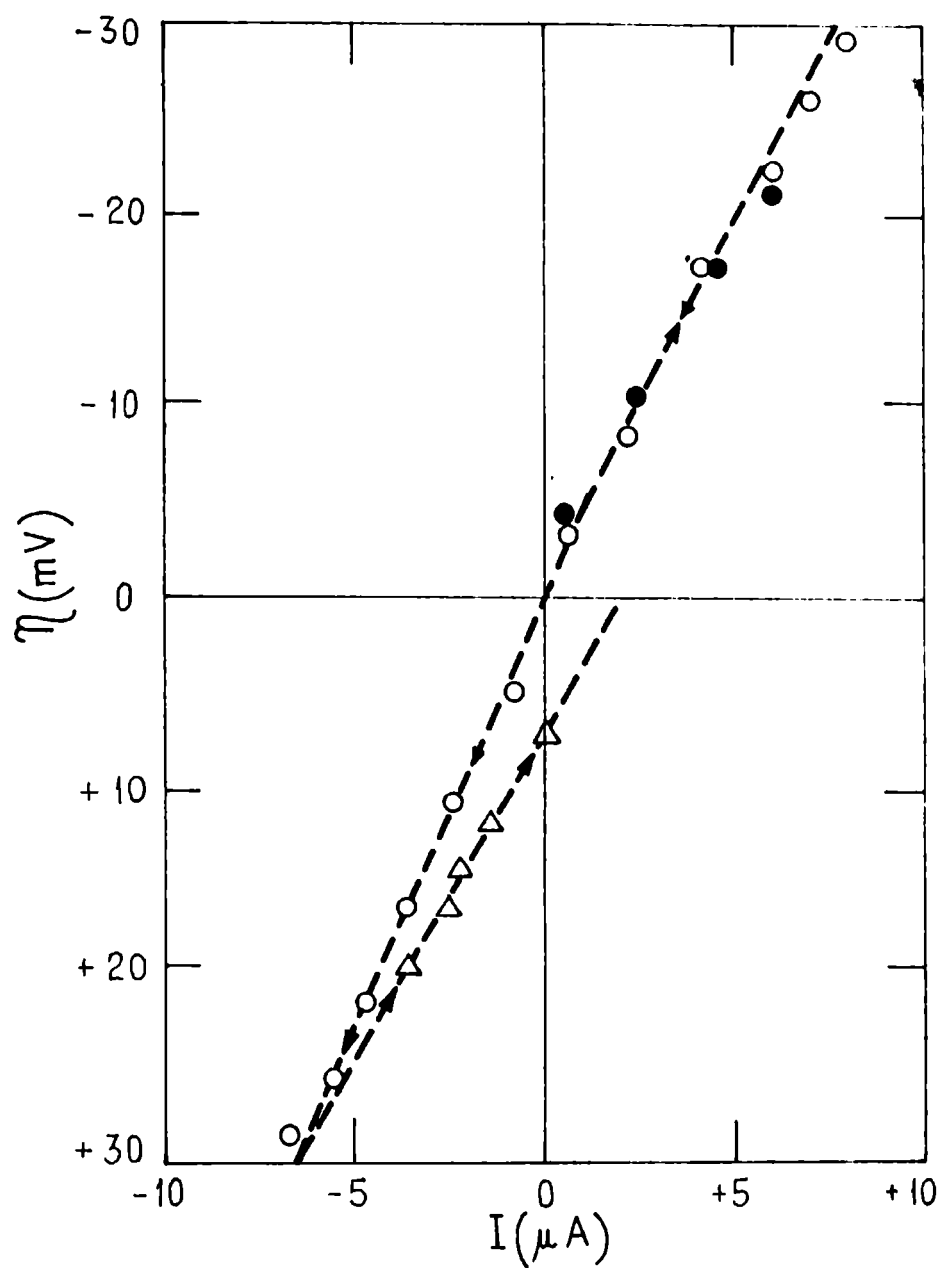


Figura 16: Relación η - I a bajos sobrepotenciales

- Aplicando η cat. crecientes
- " η cat. decrecientes y anód. crecientes
- △ Aplicando η anód. decrecientes

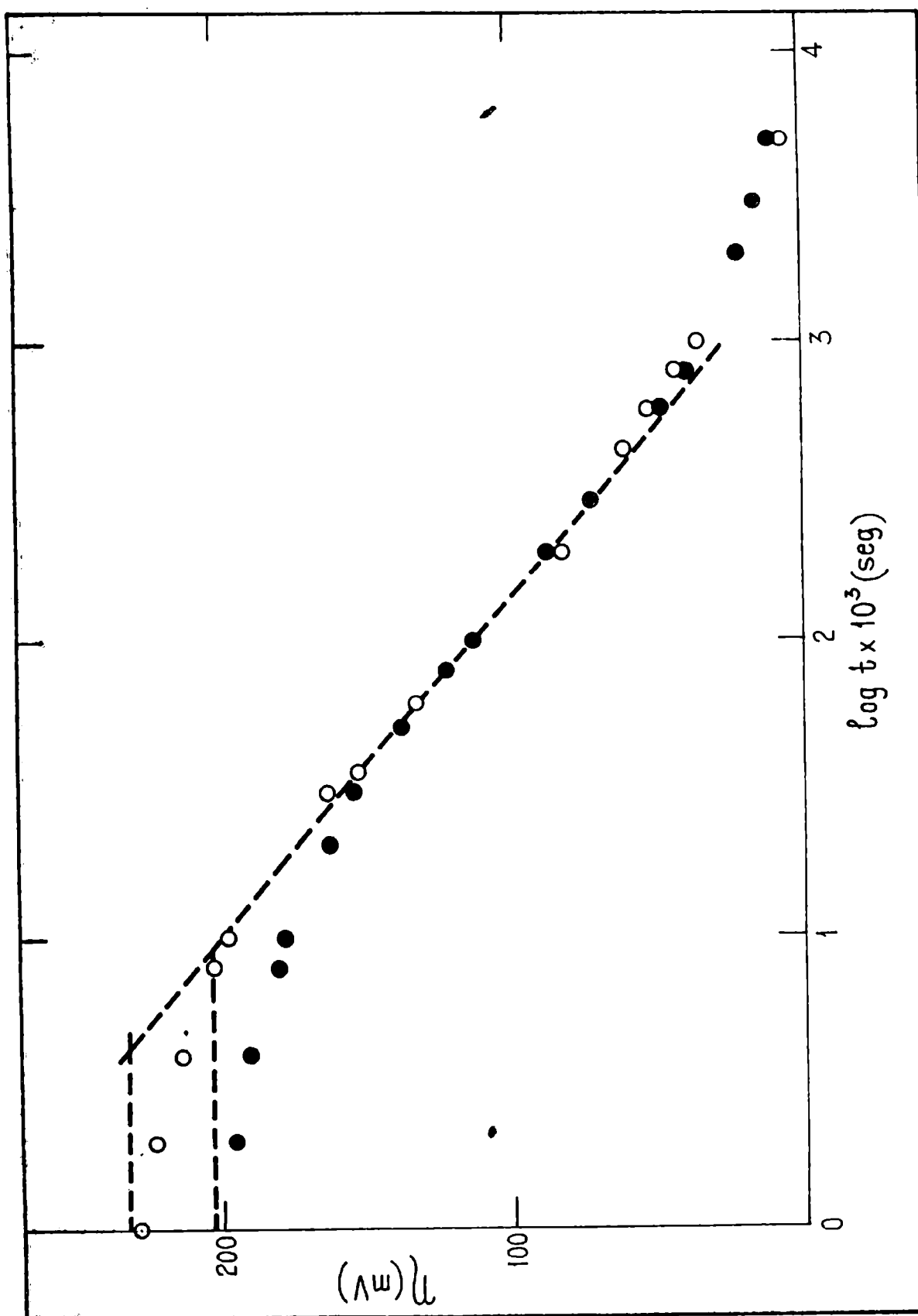


Figura 17: Curvas de descenso catódicas

● $i = 885 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; ○ $i = 1770 \mu\text{A}/\text{cm}^2$

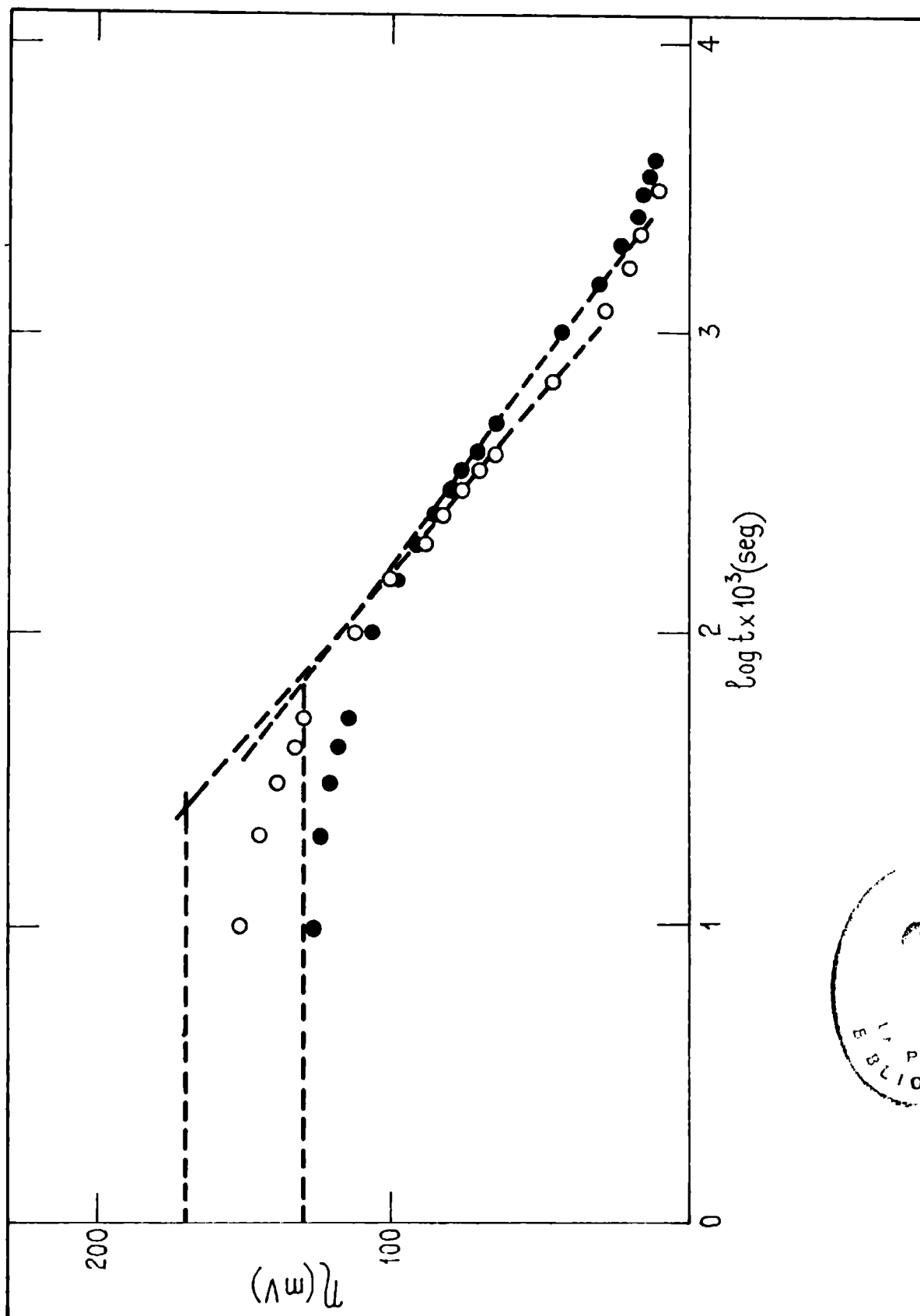


Figura 18: Curvas de descenso catódicas
 ● $i=142 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; ○ $i=354 \mu\text{A}/\text{cm}^2$

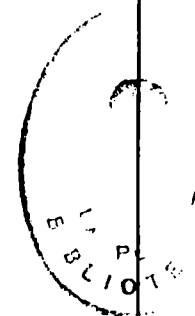


Tabla 6

Capacidades diferenciales de
electrodo a partir de curvas de ascenso

<u>T</u> <u>°C</u>	<u>i.10⁶</u> <u>A/cm²</u>	<u>c_e.10⁶</u> <u>F/cm²</u>
245	141	156
	442	91
	885	95
274	88	506
	354	393
	885	343
	1770	253

Tabla 7

Capacidades diferenciales de
electrodo a partir de curvas de descenso

T °C	$i \cdot 10^6$ A/cm ²	$\gamma \cdot 10^3$ V	$C_e \cdot 10^6$ F/cm ²
245	142	156	292
	354	183	236
	885	216	210
	1770	246	199
274	708	128	496
	1328	150	314
	2480	175	253

C. Resultados obtenidos en la región anódica

III.9a- Experiencias estacionarias galvanostáticas

Se intentó en un comienzo hacer experiencias sin burbujeo neto de gas en el electrolito, sino solo manteniendo la presión necesaria para evitar la inundación de los poros del electrodo. Pero debido a que el proceso anódico, aparentemente actúa modificando la superficie del electrodo, fue necesario utilizar un burbujeo neto para asegurar que no se taponara el electrodo y permitir así la llegada del hidrógeno hasta el electrolito. Fue necesario renovar la sal en cada experiencia, ya que fue imposible hacer una segunda experiencia con la misma sal debido al taponamiento del electrodo, se presume que por formación de piro sulfato de potasio durante la primer experiencia, y que quedaba en suspensión en la sal.

En condiciones de burbujeo neto de gas, se hicieron experiencias con distintas presiones parciales de hidrógeno en mezclas con nitrógeno. Se obtuvieron corrientes límite, cuyos valores variaban linealmente con la raíz cuadrada de la presión parcial de hidrógeno, de la misma manera a la obtenida en las experiencias hechas utilizando grafito ϕ enso. Las corrientes límites obtenidas se pueden ver en la figura

19 y los valores de las mismas en la tabla 8. En la figura 20 se representan los valores de las corrientes límites en función de la raíz cuadrada de la presión parcial de hidrógeno.

Cabe destacar el hecho de que repitiendo una curva de polarización con sobrepotenciales anódicos decrecientes no se obtuvieron las corrientes límites mencionadas, sino que como se ve en la figura 19 los valores se desvían apreciablemente de los tomados con sobrepotenciales anódicos crecientes. Esto sería, en principio, una prueba de que el estado de la superficie no es el mismo, luego de haber anodizado hasta la obtención de la corriente límite.

Para comprobar la influencia que pudiera tener una

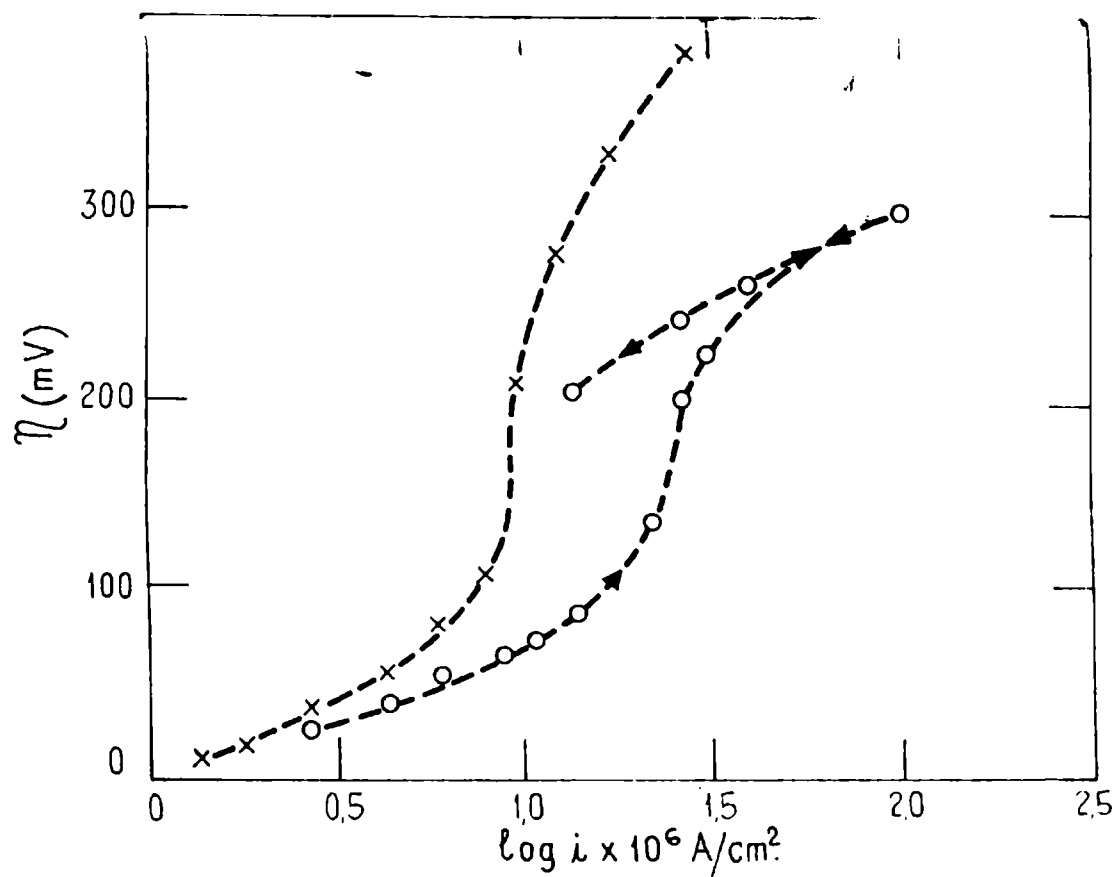
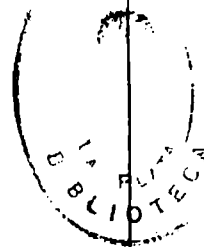


Figura 19: Experiencias galvanostáticas anódicas

● $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$; × $p_{\text{H}_2} = 0,1 \text{ atm}$

1.



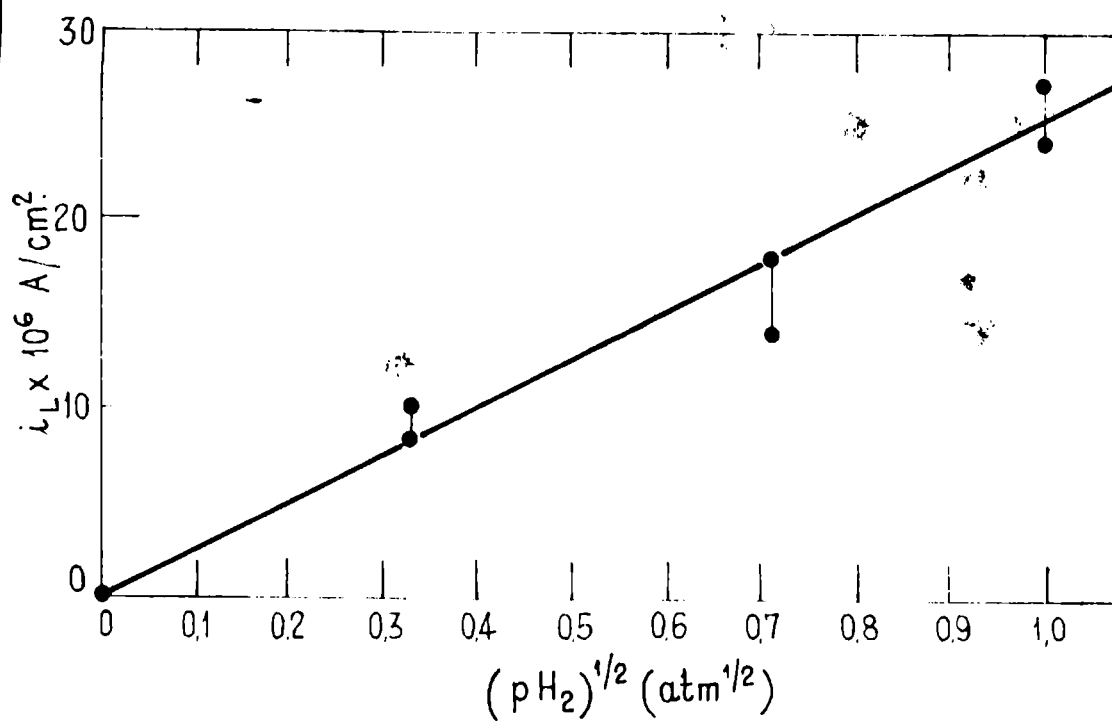


Figura 20: Representación gráfica de i_L en función de $p_{H_2}^{1/2}$



Tabla 8

Corrientes límites anódicas

<u>T=251°C</u>		
p_{H_2}	$p_{H_2}^{1/2}$	$i_L \cdot 10^6$
<u>atm</u>	<u>atm^{1/2}</u>	<u>A/cm²</u>
1	1	24 - 27
0,5	0,71	14,1-17,8
0,1	0,33	8,3- 9,7

Tabla 9

i_L en función del espesor de la
pastilla de grafito poroso

<u>T=251°C</u>	
espesor	$i_L \cdot 10^6$
<u>mm</u>	<u>A/cm²</u>
2,60	11,6-16,8
4,03	9,5-11,6
6,29	14,1-17,8

etapa controladora de la velocidad de la reacción basada en la difusión del hidrógeno molecular a través de los poros, se hicieron experiencias en las que se varió el espesor del tapón de grafito poroso. En principio, las corrientes límites obtenidas, no son función del mencionado espesor, como se ve en la tabla 9

III.9b- Experiencias estacionarias potencioestáticas

Se hicieron experiencias, tratando de lograr curvas de polarización con potenciales anódicos, pero ello fue imposible, dado que para sobrepotenciales desde 10 hasta 200 mV, las corrientes siempre tendían a cero en la medida que se dejara transcurrir el tiempo suficiente.

Estos resultados se pueden ver en la tabla 10

El electrodo era anodizado previamente al comienzo de la experiencia propiamente dicha, durante 5 minutos a 30 μ A de corriente inicial debido a que por efectos del fenómeno a que se ha hecho referencia, la corriente descendía con el tiempo.

Tabla 10

Curva de polarización potencioestática
T=258°C

$\eta \cdot 10^3$ V	I · 10 ⁶ A
10	1,3
40	4,1
60	5,6
100	7,5
150	6,9

D. Experiencias accesorias

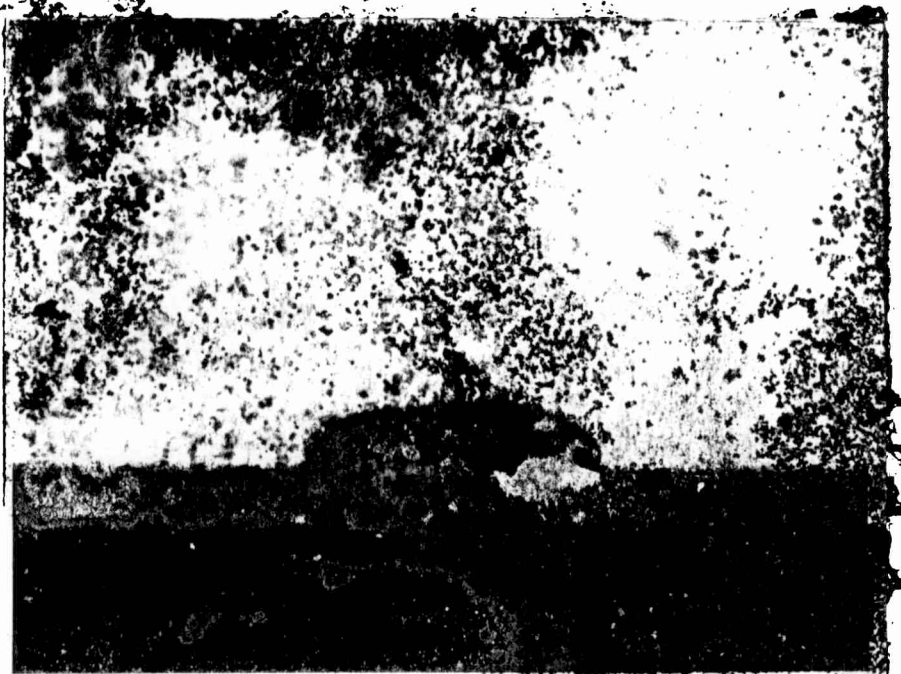
III.10- Medición de ángulos de contacto

Las fotografías de gotas de bisulfato de potasio fundido en atmósfera de hidrógeno, sobre plaquitas de grafito poroso, fueron tomadas en la secuencia que se muestra en la figura 21, con los intervalos de tiempo que se indican.

Se puede comprobar que los ángulos de contacto corresponden a una situación de mojado del grafito por parte del bisulfato de potasio fundido. En el transcurso de la experiencia se notó que la gota de bisulfato comenzaba a llenarse de vapor de agua que finalmente se liberaba produciendo borbotones en la gota, como se puede apreciar en la secuencia de fotografías de la figura 21. La experiencia culminaba con la gota solidificada, debido a que por la pérdida de agua el bisulfato se transformaba en piro-sulfato de potasio, de punto de fusión superior a la temperatura que se tenía en el equipo utilizado.

Figura, 21

Fotografías de ángulos de contacto



1).- Al fundir



2).- Transcurridos 7 minutos



3).- Transcurridos 16 minutos



4).- Transcurridos 22 minutos



5).- Transcurridos 28 minutos

CAPITULO IV

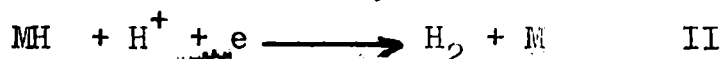
Interpretación de los resultados de la reacción catódica

IV.1- Introducción y tratamiento cinético del desprendimiento de hidrógeno

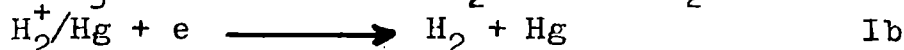
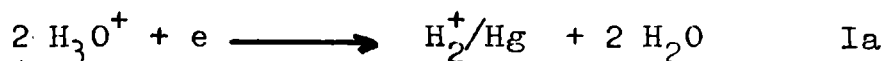
La reacción de desprendimiento de hidrógeno ha sido descripta en numerosos trabajos, ya sea en solventes acuosos y no acuosos y en sales fundidas.

A pesar de ello existen diversas posibilidades mecanísticas que pueden dar lugar a ambigüedades.

En el tratamiento del mecanismo de la reacción, las tres principales etapas que se consideran son:



Horiuti ha formulado otro tipo de mecanismo para la descarga de iones hidrógeno sobre mercurio que comprende los pasos siguientes:



es decir que postula la existencia del ión H_2^+ adsorbido.

Los métodos de estudio de reacciones de desprendimiento de hidrógeno sobre distintos metales, se han encarrado desde diversos puntos de vista:

a).- Caracterización e interpretación de pendientes de Tafel.

b).- Caracterización de derivadas de las cantidades η y $\ln i$ con respecto a la concentración, $\left[\frac{\partial \eta}{\partial (\ln c_{H^+})} \right]_i$ y $\left[\frac{\partial \ln i}{\partial (\ln c_{H^+})} \right]_{\eta}$ y las derivadas relacionadas

$\left[\frac{\partial \ln i}{\partial (\ln c_{H^+})} \right]_{\eta}$ ó $\left[\frac{\partial \ln i}{\partial (\ln c_{H^+})} \right]_{\eta, \gamma}$, que son los órdenes de reacción.

c).- Caracterización del cubrimiento del electrodo y la capacitancia de adsorción relacionada.

d).- Determinación de energías de activación aparentes a partir de la dependencia con la temperatura, del sobrepotencial a corriente constante, o de la corriente a potencial del electrodo constante.

e).- Examen del efecto isotópico H/D/T en relación con el material del electrodo y el mecanismo de reacción.

Un examen combinado de pendientes de Tafel y de órdenes de reacción ha llevado a clarificar sustancialmente el mecanismo para varios metales como por ejemplo Hg, Cu, Ni, Pt, Au, Pd, W, etc. Por otra parte pueden surgir ambigüedades bajo ciertas condiciones. Así, a cubrimientos apreciables, ($\theta_H \rightarrow 1$), la etapa II conduce a una pendiente de Tafel de $2,3 RT/F$ que es la misma que para la etapa I y el mecanismo de Horiuti Ia. Los órdenes de reacción son también iguales para las etapas I y II bajo estas condiciones ya que si $\theta_H \rightarrow 1$, será independiente de la concentración c_{H^+} (y del potencial), de modo que la reacción II será de primer orden en c_{H^+} . El orden de reacción de Ia es 2, por lo que se puede distinguir de este modo de las etapas I y II.

La distinción entre los mecanismos controlados por las etapas I y II ($\theta_H \rightarrow 1$), puede hacerse por medio de curvas de descenso del sobrepotencial en función del tiempo, que darán diferencia debido al hidrógeno atómico adsorbido en el caso de la reacción II en condiciones de alto grado de cubrimiento, si el cubrimiento a altos potenciales catódicos es mayor que el que corresponde al potencial reversible.

Pueden surgir excepciones si, en el potencial reversible y a potenciales más catódicos, la disociación $H_2 \rightarrow 2H$ es rápida y más o menos en equilibrio, con una constante de equilibrio que favorece la quimisorción de los átomos de hidrógeno. Esto podría conducir a un cubrimiento apreciable por H aún cuando controle la reacción la etapa I, desde que el siguiente paso de desorción $MH \rightarrow 1/2 H_2$ estaría en un cuasi-equilibrio. De cualquier modo, para los metales en los que es controlada la etapa I, la etapa III no parece estar en equilibrio, conclusión que se basa en razones energéticas que indican que una baja energía de adsorción de hidrógeno tenderá a hacer alta la energía de activación para la etapa I y baja para la II.

Los valores teóricos para las pendientes de Tafel para los distintos mecanismos formulados, figuran en la tabla II.

Tabla 11

Reacción catódica

	Número	Ads. de Langmuir		Ads. de Temkin	
		Estequiom.	$\theta \rightarrow 0$	$\theta \rightarrow 1$	No act. Act.
		ν	b	b	b
Lenta I, Rápida III	2		2RT/F	2RT/F	2RT/F
Lenta I, Rápida II	1		2RT/F	2RT/3F	2RT/F ó RT/F
					2RT/3F
Lenta III, Rápida I	1		RT/2F	∞	RT/2F
Lenta II, Rápida I	1		2RT/3F	2RT/F	2RT/3F

De acuerdo a los valores que figuran en la tabla, se puede ver que las posibilidades de mecanismos distintos para pendientes de Tafel iguales a RT/F son tres. La que da a la reacción I como determinante de la velocidad es descartable de la siguiente manera:

De las curvas de descenso del potencial en función del tiempo, se puede ver que existe una dependencia lineal del sobrepotencial con el logaritmo del tiempo, que presenta como pendiente b' , un valor menor que el valor de la pendiente b de Tafel. Esto se puede explicar como resultado de la existencia de una pseudocapacitancia de adsorción, que puede variar con η en un caso límite como $C_0 \exp(+\eta/b')$.

Como el proceso de electrodo continúa con circuito abierto manifestándose por la descarga de iones a través de la capacidad de la doble capa, por el mismo mecanismo que antes de la interrupción de la corriente i ; en un electrodo no polarizable idealmente, se puede escribir que:

$$(dq/dt)^0 = i^0 = i_0 \exp(-\eta/b) = C_\eta (d\eta/dt)^0 \quad (1)$$

para un proceso catódico y donde el superscripto 0 indica condiciones iniciales. Introduciendo el valor para C_η dado más arriba, y reagrupando:

$$\exp(-\eta/b) d\eta = -i_0/C_0 \exp(+\eta/b') dt \quad (2)$$

De la ecuación (2) surge que:

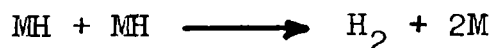
$$\frac{d\eta}{d[\ln(t+t')]} = \frac{1}{1/b + 1/b'} \quad (3)$$

Entonces, la pendiente de las curvas de descenso será numéricamente menor que la pendiente de Tafel si la pseudocapacitancia de adsorción decrece con el aumento del potencial; esto ocurrirá cuando $\theta > 0,5$; y viceversa si C_η crece con el aumento del potencial ($\theta < 0,5$).

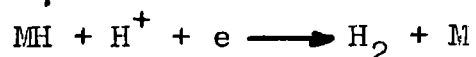
Como experimentalmente se han obtenido valores de capacidad que indican la existencia de una pseudocapacitancia de adsorción, se puede descartar la etapa I como determinante de la velocidad de reacción, pues de acuerdo a los resultados de las curvas de descenso, se estaría ante una adsorción que

cumpliría con la isoterma de Temkin, con un $\theta > 0,5$.

Quedan entonces como alternativas posibles para el mecanismo de la reacción catódica, las que tienen como etapa lenta:



o bien



En cuanto a la pendiente infinita que aparece a densidades de corriente altas, es posible que tenga su origen en la disminución de la superficie real del electrodo, por tapo-namiento de la misma con burbujas de H_2 que se hacen visibles a esas densidades de corriente.

IV.2- Interpretación de las energías de activación aparentes obtenidas para el proceso catódico.

Uno de los puntos que llama la atención entre los datos experimentales, es la gran discrepancia que existe entre los datos de ΔH_c^\ddagger para los dos tipos de grafito usados, (28,7 kcal/mol para el grafito denso; 11,9 kcal/mol para el grafito poroso). De acuerdo a las pendientes de Tafel obtenidas, el comportamiento cinético de ambos electrodos es totalmente similar, por lo que la discrepancia debe explicarse por algún hecho ajeno a la reacción propiamente dicha.

Se ha visto que las capacidades diferenciales de electrodo para el grafito denso varían con la temperatura, siendo esto una evidencia de que está variando el área real del electrodo por un fenómeno posiblemente combinado de oxidación y variación del mojado del electrodo con la temperatura.

En el caso del electrodo de grafito poroso, se puede ver que las capacidades son prácticamente constantes con las variaciones de temperatura, pudiendo interpretarse esto por el mantenimiento de la constancia del área del electrodo por el efecto nivelador de las burbujas de gas que pasan por los poros del electrodo.

Para el grafito denso se tiene:

$$C_e \approx 250.000 \mu F/cm^2 \text{ a } 278^\circ C$$

$$C_e \approx 150.000 \mu F/cm^2 \text{ a } 262^\circ C$$

Del cociente de ambos valores surge el factor 1,66 que sería la corrección por efecto de variación del área entre esas dos temperaturas. Aplicando este factor de corrección a los valores de la corriente de intercambio i_0 , que se usaron para la determinación de las energías de activación aparentes para la reacción catódica usando un electrodo de grafito denso, se puede observar en la figura 22 que se obtiene un valor corregido de 11,8 kcal/mol, en total concordancia con el dato obtenido utilizando el electrodo de grafito poroso.

Experimentalmente, Barrer⁸, estimó el valor para la energía de adsorción de hidrógeno sobre grafito, en 45 kcal/mol. El mismo autor calculó la energía de activación para el proceso de adsorción en cuestión, figurando los valores medios de numerosas experiencias realizadas a temperaturas que van de 418 a 733 °C en la tabla 12.

El calor de activación para la reacción electroquímica de descarga de H^+ sobre grafito en bisulfato de potasio fundido, da como se ha visto, un valor de aproximadamente 12 kcal/mol a $\eta = 0$, (ΔH_c^* para g. poroso y ΔH_c^* corregido para g. denso).

Si se supone que este valor corresponde, en principio, a la etapa de recombinación $MH + MH \rightarrow 2M + H_2$, como determinante de la velocidad de reacción; se puede calcular la energía de activación para el proceso de adsorción disociativa, conociendo el valor de la energía de adsorción. Si se toma para ésta, el valor hallado experimentalmente por Barrer, 45 kcal/mol, se obtiene un valor de 33 kcal/mol para la energía de activación para el proceso de adsorción, en total concordancia con los valores que figuran en la tabla 12. Cabe destacar lo rudimentario de las aproximaciones hechas, ya que los valores de dicha tabla, son para grafito en atmósfera de hidrógeno, sin estar la superficie del mismo en contacto con ninguna otra sustancia, (que puede influir en los valores de las energías utilizadas en el cálculo); como es el caso del grafito usado como electrodo en la descarga de iones hidrógeno en bisulfato de potasio fundido. No obstante, los resultados

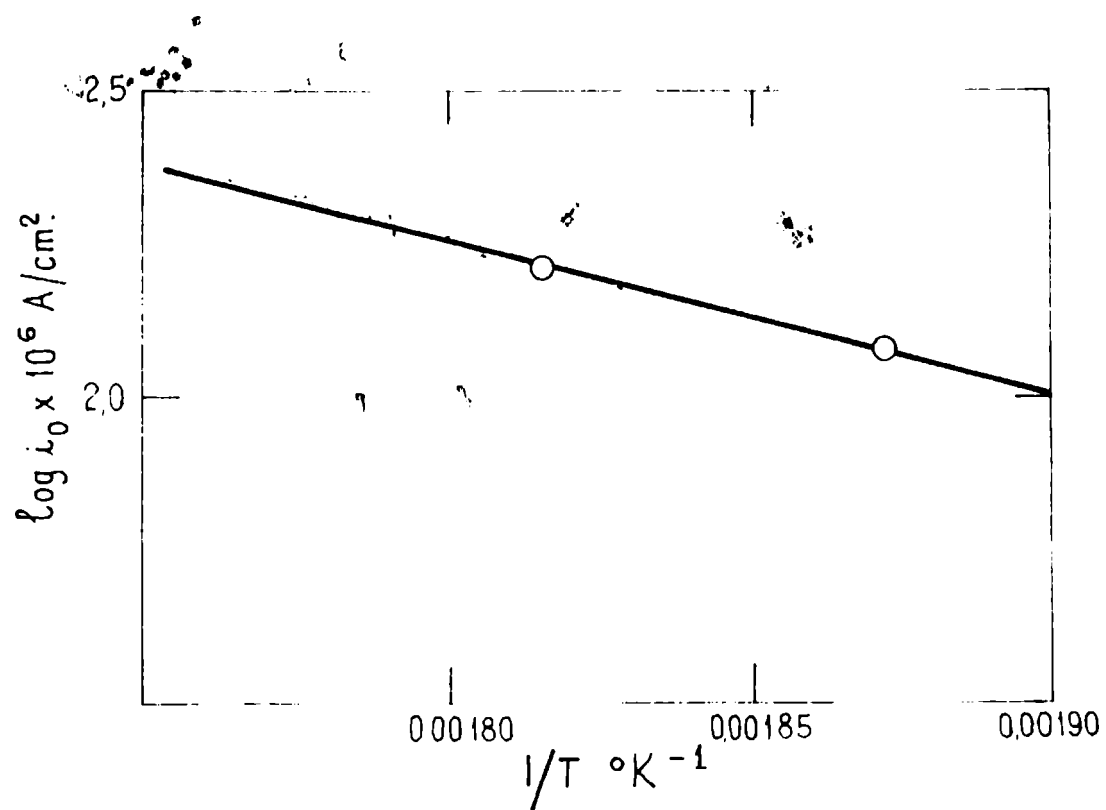


Figura 22: Representación de la ecuación de Arrhenius

Tabla 12

Adsorción de H₂ sobre 22 g de grafito

cm ³ adsorbidos a P.T.N.	Energía de activación media (kcal/mol)
0,0260	22
0,0461	24,6
0,0625	25,4
0,0750	26,4
0,400	29,0
0,600	30,6
0,800	31,6
1,000	33,2
1,20	35,2
1,40	34,2
1,60	34,1
1,80	33,8

CAPITULO V

Interpretación de los resultados de la reacción anódica

V.1- Introducción

La reacción de oxidación electroquímica de hidrógeno fue estudiada desde distintos puntos de vista, por varios autores.

Sawyer y Seo⁹ trataron la oxidación de hidrógeno sobre electrodos de Pt en soluciones acuosas ácidas y alcalinas. Estudiaron el efecto asociado al pH, pretratamiento del electrodo, electrolito soporte, etc. Llegaron a la conclusión de que el H_2 se puede oxidar electroquímicamente de cuatro maneras distintas, de las cuales la más importante, hace intervenir la oxidación electroquímica de la superficie como medio de obtención de una superficie especialmente activa para la oxidación del hidrógeno.

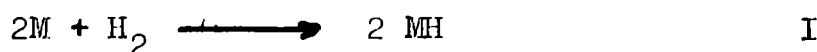
Gillibrand, Graham y Lomax¹⁰, estudiaron la disolución de hidrógeno adsorbido sobre electrodos de carbón. Hallaron que el potencial del electrodo estaba relacionado linealmente con la cantidad de hidrógeno adsorbido. Además se comprobó que la presencia de electrolito incrementaba enormemente la cantidad de hidrógeno que podía adsorber el electrodo.

Makowsky, Heitz y Yeager¹¹, estudiaron la oxidación del hidrógeno sobre platino en condiciones extremas de purificación del electrolito, pero se vieron imposibilitados de hallar correlaciones cuantitativas con la teoría, posiblemente debido a que no hay consideraciones cuantitativas adecuadas para la adsorción competitiva de hidrógeno y aniones en presencia de dipolos de agua. El presente estudio tiene por finalidad, aportar datos que puedan esclarecer el problema, ya que al utilizar una sal fundida como electrolito, se simplifica enormemente el sistema en estudio, por la ausencia de un solvente, en el sentido convencional del término.

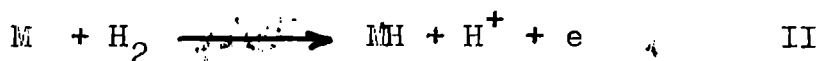
V.2- Discusión de las posibilidades mecánísticas que presenta la reacción y que no resultan satisfactorias en el presente caso.

Para comenzar el tratamiento cinético de la disolución electroquímica del hidrógeno, es de utilidad hacer una revista general de las distintas posibilidades mecanísticas que presenta la reacción.

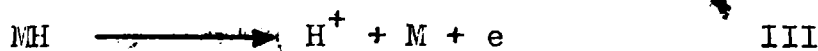
Si se considera la secuencia de reacciones:



ó



con



surge de consideraciones teóricas, que las pendientes de Tafel y los números estequiométricos para los distintos mecanismos posibles, en base a las reacciones I, II y III, son los que figuran en la tabla 12.

En esta tabla se puede ver que el valor de pendiente infinita correspondiente a una corriente límite como la que se halla experimentalmente, es asignable a un control de la velocidad de la reacción por parte de la etapa I. No obstante, se encuentra experimentalmente, que las corrientes límites son función lineal de la raíz cuadrada de la presión parcial de hidrógeno, lo que está en discordancia con un mecanismo controlado por la etapa I. Es decir, que en principio, se puede descartar esta etapa como controladora de la velocidad de reacción.

Dentro de los mecanismos anódicos posibles, es necesario considerar el que surge de un control difusional de la reacción. Es decir, la etapa lenta del mecanismo de disolución de hidrógeno sería la difusión de las moléculas de hidrógeno desde el seno del electrolito hasta la superficie del electrodo. Si se considera este esquema, se ve que surgiría una corriente límite difusional, cuando el potencial aplicado fuera tal, que la concentración de hidrógeno sobre la superficie del electrodo sea cero.

Es necesario entonces, dilucidar si las corrientes límites obtenidas experimentalmente, son o no de carácter difusional.

Tabla 13

Reacción anódica

	Número Estequiom.	Ads. de Langmuir		Ads. de Temkin	
		$\theta \rightarrow 0$	$\theta \rightarrow 1$	No act.	Act.
		b	b	b	b
Lenta III, Rápida I	2	2RT/F	2RT/F	2RT/F	2RT/F
Lenta III, RápidaII	1	2RT/3F	2RT/F	2RT/3F	2RT/F
Lenta I, Rápida III	1	∞	RT/2F	∞ ó RT/2F	RT/F
Lenta II, RápidaIII	1	2RT/F	2RT/3F	2RT/F ó 2RT/3F	RT/F

Si se toma la ecuación que da la corriente difusional en función del gradiente de concentración entre el seno del electrolito y la superficie del electrodo, se puede hacer el siguiente cálculo estimativo:

$$I_d = zF \frac{dq}{dt} = \frac{zF D A (c_b - c_e)}{\delta}$$

$$I_d/A = i_d = \frac{zFD (c_b - c_e)}{\delta}$$

siendo z el número de electrones puesto en juego, F el faraday, D el coeficiente de difusión de la especie en la sal fundida, A el área del electrodo, δ el espesor de la capa difusional y $(c_b - c_e)$ el gradiente de concentración entre el seno de la sal fundida y la superficie del electrodo.

Tomando para la corriente límite difusional el valor de la corriente límite obtenida experimentalmente burbujeando hidrógeno a una presión parcial de 1 atm, que sería del orden de $3 \cdot 10^{-5}$ A/cm², y para los otros parámetros de la ecuación, los siguientes valores:

$$D = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$F = 10^5 \text{ C}$$

$$z = 2$$

$$\delta = 10^{-3} \text{ cm}$$

$$c_b = 10^{-6} \text{ l/cm}^3$$

se obtiene un valor para la concentración sobre el electrodo, c_e de $0,985 \cdot 10^{-6}$ moles/cm³, que como se puede ver es muy lejano al valor cero que es condición para la existencia de corriente límite difusional.

Además, experimentalmente también se puede descartar la difusión como determinante de la velocidad, pues se comprobó que la corriente límite no variaba con la velocidad de burbujeo, como sería el caso, si la misma fuera de carácter difusional neto.

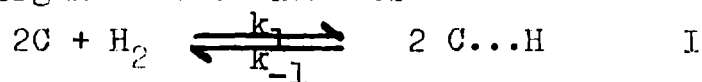
V.3- Mecanismo postulado para la reacción anódica

En las experiencias anódicas, como se ha visto, se obtienen corrientes límites que dependen linealmente de la presión parcial de hidrógeno a la 1/2.

Esto ocurre cuando dichas experiencias se realizan galvanostáticamente, pues cuando las mismas se realizan potenciostáticamente, las corrientes tienden a cero a cualquier valor del sobrepotencial, dentro del rango de potenciales en el que se obtienen corrientes límites galvanostáticamente.

Esto se puede explicar satisfactoriamente de la siguiente manera:

Si se supone que la superficie de grafito tiene sitios activos para la adsorción disociativa del hidrógeno sobre ella; se pueden plantear para el mecanismo de ionización de hidrógeno las siguientes ecuaciones:



La velocidad de la reacción medida por la densidad de corriente estará dada por:

$$i = i_0 \theta_H \exp (d\eta_F/RT) \quad (1)$$

siendo θ_H , la fracción de superficie cubierta por átomos de hidrógeno quimisorbidos. Para su cálculo podemos partir del equilibrio indicado por la ecuación I cuya constante es:

$$K_e = \theta_H^2 / (1 - \theta_H)^2 p_{H_2} \quad (2)$$

de donde surge que:

$$\theta_H = (1 - \theta_H) (K_e p_{H_2})^{1/2} \quad (3)$$

La ecuación para i queda entonces expresada de la siguiente manera:

$$i = i_0 (1 - \theta_H) (K_e p_{H_2})^{1/2} \exp (d\eta_F/RT) \quad (4)$$

Si, paralelamente al proceso de ionización del H adsorbido, ocurre un proceso de oxidación que hace que la superficie libre sobre la cual se establece el equilibrio dado por la ecuación (2); disminuya con el tiempo, es de prever que se produzcan los siguientes hechos:

1).- Para $\eta = \text{constante}$ (caso potenciostático), i será cada vez más chica debido a que el área efectiva para la oxi

dación del hidrógeno es cada vez menor.

- 2).-Para $i=\text{constante}$ (caso galvanostático), por la misma causa, el sobrepotencial subirá cada vez más, originando una corriente límite que, como se ve en la ecuación (4) dependerá en forma lineal de $p_{H_2}^{1/2}$.

Este tipo de interpretación de la reacción anódica tiene su apoyo en el hecho de que el fenómeno de pasividad no está restringido sólo al caso de disolución anódica de metales, sino que también surge en la oxidación anódica de hidrógeno, por ejemplo sobre Pt, como fue discutido por Kolotyrkin¹². Este autor halló hechos experimentales totalmente análogos a los del presente trabajo, para el caso de la disolución de hidrógeno sobre Pt en SO_4H_2 1 N. El primero de estos hechos es que, trabajando con circuito potencioestático, la corriente tiende a caer hacia cero a medida que transcurre el tiempo de aplicado un cierto potencial. Además, para alcanzar la estabilidad de cada punto se debe esperar un tiempo largo (de 1 a 2 o más horas según la zona de potencial en que se trabaje), al igual que en el presente trabajo.

Por otra parte, es bien conocida la diferencia que existe entre las experiencias potencioestáticas y galvanostáticas hechas con sistemas susceptibles de pasivarse. Esta diferencia, que se caracteriza por una histéresis en las curvas de polarización galvanostáticas cuando estas se hacen aplicando los potenciales en forma decreciente; aparece también en el sistema que se está tratando, constituyéndose en una prueba más de que la reacción anódica presenta dos procesos competitivos: la oxidación de la superficie del electrodo de grafito y la oxidación del hidrógeno que se burbujea en el electrolito. (ver el gráfico de la curva de polarización ascendente y descendente de la figura 19).

Se ha visto que como etapa lenta para el tratamiento de la reacción anódica se postula la ionización de los átomos de hidrógeno adsorbidos, a diferencia de la recombinación de ad-átomos o la desorción electroquímica que son las postuladas

para el caso de la reacción catódica. Esto significa considerar que las reacciones anódica y catódica no son complementarias, y la prueba de ello está en las experiencias potencioestáticas hechas a sobrepotenciales muy bajos, que muestran una discontinuidad entre las corrientes anódicas y las catódicas (Figura 16). En la misma figura puede verse que el ciclo repetido de aplicación de sobrepotenciales anódicos crecientes y decrecientes, no sigue el mismo camino, sino que hay una apreciable desviación, que puede ser el índice del cambio de la superficie del electrodo de grafito por la oxidación del mismo. Cabe aclarar que estas experiencias fueron hechas con el electrodo de grafito sin preelectrólisis de ningún tipo.

Otra prueba del hecho que se está discutiendo, está en las experiencias en las cuales se aplicó la voltametría cíclica al sistema.

Del cálculo de las superficies de los cuatro picos mencionados oportunamente, surge la conclusión de que el área que correspondería al pico dado por la descaída de O_2 a partir del bisulfato de potasio, es mayor que el área del pico complementario, es decir, el que correspondería a la disolución del oxígeno adsorbido para dar el óxido. Por lo tanto, esto indicaría que el fenómeno tiene un cierto carácter irreversible que hace que la superficie se vaya cubriendo de oxígeno adsorbido

medida que se anodiza en repetidos ciclos, y este oxígeno no pueda eliminarse totalmente con un pulso de potenciales en sentido inverso.

CAPITULO VI

Conclusiones generales

De la comparación de las experiencias hechas con electrodos de grafito denso y poroso, se puede concluir que los estados de sus superficies son, en algunos aspectos, totalmente distintos. Es evidente que el denominador común de ambos, es la oxidación del electrodo como reacción paralela a la reacción de desprendimiento y disolución electroquímica de hidrógeno. Una diferencia notoria es el muy distinto valor de la capacidad diferencial para ambos electrodos, lo que hace suponer una mayor rugosidad del electrodo de grafito denso. Esto se puede explicar, si se hace hincapié en la diferencia de métodos de burbujeo en ambos casos. En el caso del grafito poroso, la burbuja que atraviesa el tapón poroso, ejerce un efecto "nivelador" de las rugosidades del grafito. Este efecto de "nivelación" se hace especialmente notorio por el hecho de que el bisulfato de potasio fundido moja al grafito, como se comprueba al observar las fotografías de ángulos de contacto que se ven en la figura 27. Es decir, que al mojar el grafito, puede penetrar bien en los intersticios de su superficie poniendo en evidencia su rugosidad. Este efecto está compensado por el burbujeo en el caso del grafito poroso.

Otra diferencia que se observa es, como ya se mencionó en el cálculo de ΔH_c^* , que los datos de capacidades para el electrodo de grafito denso sufren grandes variaciones con la temperatura, que se puede interpretar como resultado de una oxidación de la superficie combinada con la variación con la temperatura del mojado del electrodo por el bisulfato de potasio fundido. Este hecho, prácticamente no existe con el grafito poroso, muy posiblemente porque el área es mantenida constante por el burbujeo de gas a través de los poros.

Debe recordarse que en el caso del electrodo de grafito denso el burbujeo de gas se hace externamente.

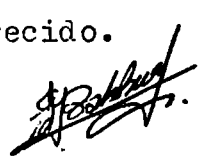
Desde el punto de vista estructural, la superficie de los electrodos de grafito, se podría visualizar como estando formada por, por lo menos, dos tipos de sitios activos:

- 1).- Poseen energía de adsorción grande y adsorben H y O con gran facilidad.
- 2).- Poseen energía de adsorción chica y por lo tanto se cubren de adsorbato en forma menos favorable que los sitios 1.

Los dos tipos de reacciones electroquímicas estudiadas con electrodos de grafito, podrían interpretarse dentro de este esquema confeccionado en base a la existencia de los dos tipos de sitios activos de adsorción, de la siguiente manera:

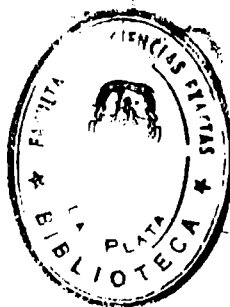
Reacción catódica: Como la descarga electroquímica de los iones hidrógeno se produce sobre toda la superficie de grafito sin hacer distinciones entre los dos tipos de sitios activos para la adsorción, tiende a cubrirse toda la superficie pero la etapa siguiente de recombinación se produciría preferentemente entre átomos de los sitios 2 ya que son los que tienen menor energía de adsorción.

Reacción anódica: El hidrógeno que se burbujea en la celda electrolítica, se adsorbería disociativamente, con muy bajo grado de cubrimiento, sobre los sitios 1. De igual modo, el oxígeno también se adsorbería sobre los sitios 1 y luego sobre los sitios 2 con un alto grado de cubrimiento, ya que la oxidación de la superficie de grafito está favorecida por los potenciales anódicos aplicados y la presencia del bisulfato de potasio fundido. Ahora bien, la presencia de un átomo de oxígeno adsorbido en un sitio vecino a un átomo de hidrógeno adsorbido, hace que se debilite la unión de éste con el carbono. Esto se debe a la electronegatividad del átomo de oxígeno que se manifiesta polarizando la unión C...O y a través de la unión C---C de la red grafitica se traslada dicho efecto a la unión C...H vecina. Por lo tanto, si originalmente el H adsorbido lo estaba sobre un sitio 1, este queda convertido en un sitio 2. Si esto es cierto, el pasaje a forma iónica se vería energéticamente favorecido.



Bibliografía

- 1).- S. Tajima, M. Soda, T. Mori y N. Baba, Electrochim. Acta, 1, 205, (1959).
- 2).- H. A. Videla y A. J. Arvia, Electrochim. Acta, 10, 21, (1965).
- 3).- A. J. Arvia, A. J. Calandra y H. A. Videla, Electrochim. Acta, 10, 33, (1965).
- 4).- F. de Vega, Tesis Doctoral, Facultad de Química y Farmacia, Universidad Nacional de La Plata, (1967).
- 5).- G. Okamoto, I. Horiiuti y K. Hirota, Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res., Tokyo, 29, 223, (1936).
- 6).- B. E. Conway, Theory and Principles of Electrode Processes, The Ronald Press Company, New York, (1965), pág. 171.
- 7).- W. E. Triaca, C. Solomons y J. O'M. Bockris, Electrochim. Acta, 13, 1949, (1968).
- 8).- R. M. Barrer, J. Chem. Soc., 1256, (1927).
- 9).- D. T. Sawyer y E. T. See, J. Electroanal. Chem., 2, 23, (1963).
- 10).- M. I. Gillibrand, K. Graham y G. R. Thomas, Trans. Faraday Soc., 62, 2895, (1966).
- 11).- M. P. Makowski, E. Heitz y E. Yeager, J. Electrochem. Soc., 113, 204, (1966).
- 12).- Y. M. Kolotyrkin, Z. Elektrochem., 62, 664, (1958).



[Handwritten signature]